

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO EN MUESTRAS DE AGUA
SUPERFICIAL EN LA VERTIENTE NORTE DEL PARQUE NACIONAL
WARAIRA REPANO**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por la **Br. Lenis Alfonsina
Galindo Patinez** como requisito para
optar al título de Licenciada en
Geoquímica

Caracas, 31 de Octubre de 2023

DEDICATORIA

A Dios

A mi mamá y a mi papá

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme todas las condiciones espirituales y materiales para la realización de esta tesis

A mi mamá y a mi papá, por su apoyo constante e incondicional en todo el proceso

A mi tutora, por su paciencia y comprensión

Al laboratorio 201 de Geoquímica Orgánica, por el suministro de los reactivos y materiales necesarios para la ejecución de la fase experimental

Al laboratorio de Plasma, por el préstamo de la campana de extracción de gases

A Nancy y a su hermana, por su apoyo en la ejecución de esta tesis

Al Prof. Julián y al Prof. José Daniel, de la escuela de Química, por el préstamo de la balanza analítica y su asistencia inmediata

A mis jurados, por sus correcciones y recomendaciones

A mis profesoras y a mis profesores del pregrado en Geoquímica, por todos los conocimientos transmitidos en el área

A las profesoras María Eugenia, Ana Teresa y Máyida, de la Escuela de Biología, por los conocimientos transmitidos en la materia Ecología Cuantitativa

A la Profa. Liliana, de la escuela de Ingeniería Geológica, por los conocimientos transmitidos en la materia Geología Ambiental

A todas las profesoras y a todos los profesores de la Escuela de Biología que colaboraron conmigo, abriéndome la puerta del instituto, las múltiples veces que lo necesité

A la Sra. Marisol, por su colaboración abriéndome la puerta del ICT y la del laboratorio

A mis compañeros de laboratorio Gonzalo, Guenadi y Anaís, por su apoyo

ACTA

Los abajo firmantes por Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado **“HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO EN MUESTRAS DE AGUA SUPERFICIAL EN LA VERTIENTE NORTE DEL PARQUE NACIONAL WARAIRA REPANO”**.

Presentado por el Br. Lenis Galindo, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Geoquímica.



Prof. Katya Reategui

(Tutor)



Signer ID: ECU7M5WX11...

Prof. Beatriz Angulo

(Jurado)



Prof. Paulino Betancourt

(Jurado)

RESUMEN

Se evaluó la presencia de hidrocarburos totales de petróleo en muestras de agua superficial en la vertiente norte del Parque Nacional Waraira Repano, a través de su determinación por el método gravimétrico, específicamente en las parroquias Naiguatá, Caraballeda y Macuto, de Este a Oeste. En la parroquia Caraballeda la separación cromatográfica de los hidrocarburos totales tuvo como resultado porcentajes masa-volumen de saturados y aromáticos tan altos como 37,4 y 61,3, respectivamente. Estos porcentajes pueden ser asociados a las emisiones del tráfico vehicular y los derrames de productos derivados del petróleo como aceites de motor o aceites vegetales vertidos hacia las quebradas. En el resto de las muestras, no se hizo separación cromatográfica, en su lugar se realizó una prueba cualitativa para hidrocarburos aromáticos, evidenciando fluorescencia en todas las muestras. Esta fluorescencia indica la presencia de hidrocarburos aromáticos, resinas o pesticidas.

Los resultados obtenidos indicaron la presencia de hidrocarburos totales en la vertiente norte del Parque Nacional Waraira Repano en muestras de agua superficial, arrojando valores en el siguiente intervalo: 13,0-0,5 mg/L; de Este a Oeste. Este rango es menor al reportado en la vertiente sur.

Palabras claves: Hidrocarburos Totales de Petróleo, agua superficial, Parque Nacional Waraira Repano

ÍNDICE DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Objetivo General	2
1.2. Objetivos Específicos	2
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	3
2.1. Hidrocarburos Totales del Petróleo (HTP)	3
2.2. Algunos factores que afectan la dispersión de los HAP en el ambiente	9
2.3. Zona de estudio	15
2.4. Antecedentes	22
3. MARCO METODOLÓGICO	27
3.1. Etapa de Pre-campo	27
3.2. Etapa de Campo	28
3.3. Etapa de Laboratorio	31
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	34
4.1. Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP)	38
4.2. Fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos.....	41
4.3. Comparación con la vertiente sur del Parque Nacional Waraira Repano.....	43
5. CONCLUSIONES	45
6. RECOMENDACIONES	46
7. REFERENCIAS.....	47
Anexo A.....	60
Anexo B.....	67
Anexo C.....	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.....	19
Tabla 2.....	35
Tabla 3.....	38
Tabla 4.....	39
Tabla 5.....	41
Tabla A1	64
Tabla A2	66
Tabla A3	66
Tabla A4	67
Tabla B1	68
Tabla C1	69
Tabla C2	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	4
Figura 2	5
Figura 3	7
Figura 4	16
Figura 5	18
Figura 6	21
Figura 7	28
Figura 8	29
Figura 9	30
Figura 10	31
Figura 11	37
Figura 12	40
Figura 13	42
Figura A1	61
Figura A2	62
Figura A3	63
Figura A4	65
Figura A5	66
Figura C1	70

1. INTRODUCCIÓN

Los Hidrocarburos Totales del Petróleo (HTP) hacen referencia a un extenso grupo conformado por cientos de compuestos derivados del petróleo (Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades [ATSDR por sus siglas en inglés], 1999). Estos compuestos son perjudiciales para la salud humana; por ejemplo, el benceno, tolueno y xileno (presentes en la gasolina), pueden afectar el sistema nervioso central (ATSDR, 1999). Además, algunos son persistentes, es decir, son difíciles de degradar y en consecuencia pueden bioacumularse y moverse a través de largas distancias (Peter et al., 2005; Cook et al., 2018).

En áreas con pronunciada actividad antrópica, tanto a nivel mundial como a nivel nacional, se han determinado HTP en concentraciones por encima de los límites permitidos, asociadas a derrames de petróleo y/o aceite combustible, desechos urbanos e industriales y emisión de motores (Méndez, 2011; Sammarco et al., 2013; Cook et al., 2018; Özdemir, 2018; Oluwatobi et al., 2019). Asimismo, en parques nacionales a nivel mundial, donde no se esperaría una fuente directamente antrópica de hidrocarburos, se han determinado concentraciones elevadas de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), siendo estos compuestos cancerígenas, los cuales también forman parte de los HTP, su presencia se asocia directamente al riesgo de cáncer (Denis et al., 2012; Pinedo et al., 2013; Ko et al., 2014; Mansilha et al., 2014; Van Drooge et al., 2014; Chen et al., 2018; Aghadashia et al., 2019). Las concentraciones elevadas de HAP fueron asociadas a fuentes de emisiones vehiculares de vías cercanas a los parques, así como a los incendios forestales.

A nivel nacional, en el Parque Nacional Waraira Repano, ubicado entre los estados Miranda-Caracas por la vertiente sur (sotavento) y el estado La Guaira por la vertiente norte (barlovento), se han determinado tanto HAP como HTP en la vertiente sur (Omaña, 2016; Pereira, 2019; Delfín, 2019). No obstante, fue Delfín (2019) quien observó valores elevados en las concentraciones de HTP en

aguas de consumo humano cercanas a la autopista Boyacá (ciudad de Caracas), específicamente hacia el este, lo cual asoció a los incendios forestales ocurridos en los sectores de Terrazas del Ávila, La Julia, Sebucán y El Marqués, en el año 2019.

En la vertiente sur del parque nacional, los incendios forestales son más comunes que en la vertiente norte. Por otra parte, la vertiente sur es una fuente secundaria de agua potable mientras que la vertiente norte es una fuente principal. De hecho, las aguas de la vertiente norte abastecen a la población del estado La Guaira (Guardaparques Superior Williams Almeida, comunicación personal, 7 de Marzo de 2020). No obstante, es justamente la vertiente norte la que carece de estudios de HTP. Por tal motivo, la determinación de los HTP en la vertiente norte, contribuiría en la evaluación de las concentraciones de HTP en el agua superficial del Parque Nacional Waraira Repano y en la caracterización de la calidad de su fuente, con respecto a estos compuestos. En vista de esto, en este Trabajo Especial de Grado se plantean los siguientes objetivos:

1.1. Objetivo General

Evaluar la presencia de hidrocarburos totales de petróleo en muestras de agua superficial en la vertiente norte del Parque Nacional Waraira Repano.

1.2. Objetivos Específicos

- Determinar la concentración de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) en la fracción biodisponible en muestras de agua superficial de la vertiente norte del Parque Nacional Waraira Repano.
- Determinar el porcentaje de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos en los HTP en muestras de agua superficial de la vertiente norte del Parque Nacional Waraira Repano.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En esta sección se presentan los fundamentos teóricos y antecedentes que son de importancia para el desarrollo del presente proyecto. Serán tocados aspectos como la definición, la clasificación y el origen de los hidrocarburos totales del petróleo, así como algunos procesos que controlan su distribución en el ambiente natural, considerando sus propiedades fisicoquímicas y las condiciones ambientales.

2.1. Hidrocarburos Totales del Petróleo (HTP)

El término HTP generalmente hace referencia a la cantidad medible de hidrocarburos del petróleo en el ambiente, por lo tanto la información obtenida depende de la técnica analítica empleada (ATSDR, 1999). Entre estas técnicas se encuentran las gravimétricas. Las técnicas analíticas para la determinación de HTP consideran la purificación del extracto para remover el material biogénico, el cual no pertenece al grupo de hidrocarburos derivados del petróleo, por lo que se sobreestimaría el valor de este parámetro y por ende el grado de contaminación de la zona (TPHCWG, 1998).

Según la definición operacional, los HTP engloban todo lo que puede ser extraído por un solvente, que no haya sido removido durante la evaporación del mismo y capaz de ser pesado, así como su purificación (TPHCWG, 1998). No obstante, el empleo de esta definición no es recomendable si el objetivo es la evaluación de la contaminación por derivados de petróleo livianos, ya que el rango de hidrocarburos que es posible cuantificar es C₁₅-C₄₀ (TPHCWG, 1998).

Los HTP comprenden hidrocarburos alifáticos y aromáticos principalmente. En general, son compuestos no polares, insolubles en agua y menos densos que esta. Por lo tanto, los compuestos de origen natural, polares y solubles en cloroformo, como grasas animales y vegetales, proteínas y carbohidratos y sus productos de degradación entre los cuales destacan las sustancias húmicas, son interferencias en la determinación de los HTP (TPHCWG, 1998; Killops y Killops, 2005).

Específicamente, en aguas circundadas por vegetación arbórea, las resinas vegetales son una interferencia común, ya que estas son parcialmente solubles en algunos solventes de baja polaridad como el cloroformo (Kar, 2008). Las resinas consisten en fenoles o terpenoides (di o tri) (Fig. 1). Las resinas fenólicas se asocian principalmente a los exudados que se depositan en la superficie de los troncos de los árboles (Oluwaseun et al., 2021).

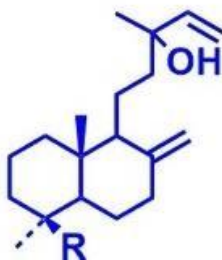


Figura 1. Estructura molecular de los diterpenoides bicíclicos oxigenados presentes en las resinas de las plantas coníferas Cupressaceae (De Lama Valderrama et al., 2022).

Por eso es necesario purificar los extractos; comúnmente se emplean dos técnicas de purificación (TPHCWG, 1998): la cromatografía de columna con sílice o alúmina como fase estacionaria y la filtración. En la cromatografía dichos compuestos polares son retenidos por la fase estacionaria y el extracto puede ser separado en sus distintos tipos de hidrocarburos (hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos polares o resinas), mientras que la filtración implica agitar suavemente el extracto con un sorbente polar y filtrar para remover el sorbente junto con las interferencias adsorbidas.

2.1.1. Hidrocarburos alifáticos saturados

Los hidrocarburos alifáticos saturados incluyen dos grupos importantes: alcanos lineales y naftenos (Carey, 2006). Los alcanos son hidrocarburos en los que todos los enlaces son sencillos, pudiendo ser de cadena abierta (parafinas) o de cadena cerrada (naftenos) (Fig. 2) (Carey, 2006; Escobar, 2008). Los naftenos, también llamados cicloalcanos, son alcanos que contienen un anillo de tres o más carbonos, por eso pertenecen a la clase de hidrocarburos alicíclicos (alifáticos y cíclicos) (Carey, 2006). El punto de ebullición de los alifáticos saturados aumenta con el peso

molecular, siendo menos solubles en agua y más volátiles que los hidrocarburos aromáticos (TPHCWG, 1997).

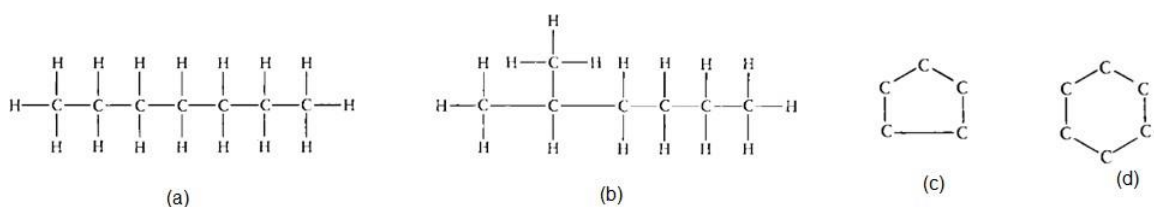


Figura 2. Estructura química de cuatro hidrocarburos alifáticos saturados. Parafinas: (a) octano, sin ramificaciones y (b) 2-metilhexano, ramificado, isómero estructural del octano. Naftenos: (c) ciclopentano y (d) ciclohexano (Modificado de Selley, 1998).

La destilación del petróleo produce diversas fracciones de alcanos. Las fracciones con alto punto de ebullición, como el querosén y el gasóleo, tienen un amplio uso como combustibles para motores diésel y hornos, y el residuo no volátil puede procesarse para producir aceite lubricante, grasas, vaselina, parafina y asfalto (Carey, 2006).

En la naturaleza, las hojas y los frutos de muchas plantas tienen un recubrimiento ceroso hecho de alcanos que evitan la pérdida de agua (Carey, 2006). Asociados a estas ceras se encuentran polímeros como la suberina y la cutina con predominio de alcanos suberano y cutano, respectivamente (Killops y Killops, 2005). Los alcanos también están presentes en la cera de abeja (Carey, 2006).

2.1.2. Hidrocarburos aromáticos

También denominados arenos, son hidrocarburos cíclicos con enlaces dobles conjugados (intercalados) que conforman el anillo de benceno, el cual es la base de su estructura (Carey, 2006; Killops y Killops, 2005). Al igual que los hidrocarburos saturados, su punto de ebullición aumenta con el peso molecular, pero son más solubles en agua y menos volátiles. Los hidrocarburos monoaromáticos, como el benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (BTEX) son mucho más solubles en agua que los alcanos, lo cual los hace más móviles en el ambiente natural. Los BTEX son considerados analitos volátiles en los métodos analíticos de la Agencia de

Protección Ambiental de los EEUU (US EPA, por sus siglas en inglés) (TPHCWG, 1998).

Entre el grupo de los hidrocarburos aromáticos más peligrosos están los HAP, de hecho la US EPA prioriza 16 de ellos en su lista de contaminantes por ser citotóxicos, es decir perjudican a las células (Schirmer, 1998). Posteriormente, experimentos de laboratorio han sugerido que el contacto con estos compuestos, concomitante con la exposición a la radiación solar por parte de un ser vivo, puede desencadenar cambios en el ADN, debido a su capacidad de absorber radiación ultravioleta de longitud de onda larga (UVA) y radiación en la región visible, por lo cual también se los ha catalogado como fotomutagénicos (Yan et al., 2004).

Los HAP priorizados por la US EPA tienden a predominar en mezclas ambientales provenientes de fuentes pirogénicas, es decir, asociadas a la combustión incompleta de combustibles fósiles y materia orgánica, en lugar de fuentes petrogénicas, es decir, asociadas a derivados del petróleo y el carbón, debido a la eliminación de las ramificaciones alquílicas, presentes en los hidrocarburos aromáticos derivados del petróleo, como consecuencia de la exposición a las altas temperaturas de combustión. Por tal motivo, la fuente de HAP en muestras ambientales frecuentemente puede ser identificada mediante las relaciones HAP alquílicos/HAP parentales, a partir del estudio de los hidrocarburos poliaromáticos alquilados (Balmer et al., 2019). En la figura 3 se muestra el fenantreno, un HAP asociado a fuentes pirogénicas, así como algunos HAP asociados a fuentes petrogénicas.

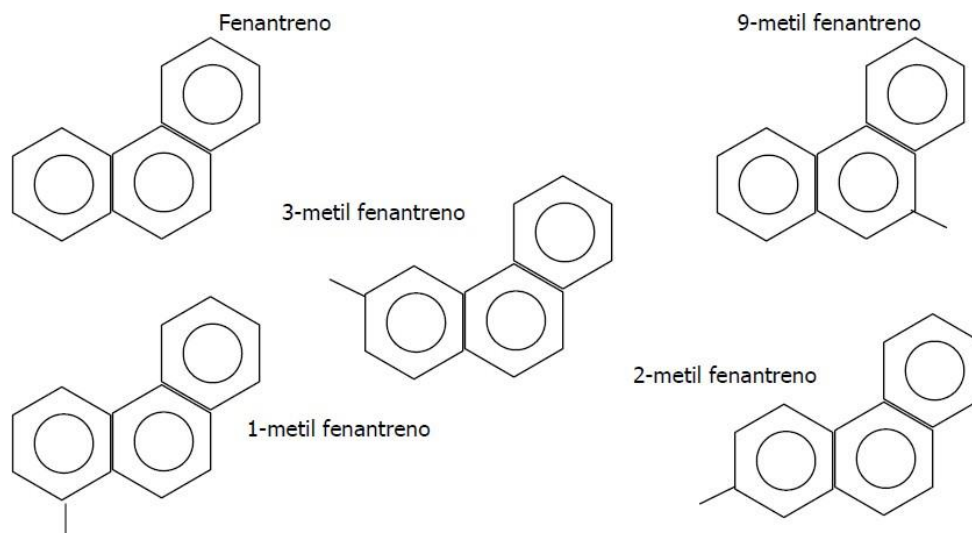


Figura 3. Fenantreno y los distintos biomarcadores metil-sustituídos presentes en la fracción aromática del carbón natural (Martínez y Escobar, 2016).

2.1.2.1. HAP que pueden ser producidos en incendios forestales

La formación de los HAP comienza con reacciones en fase gaseosa y continúa con el proceso de nucleación de partículas sólidas. La formación del primer anillo aromático a partir de pequeños hidrocarburos alifáticos es percibida por muchos como el paso determinante de la velocidad de la secuencia de reacciones que generan los aromáticos de mayor peso molecular, mas no necesariamente, puesto que los HAP también pueden generarse directamente, mediante procesos tales como la combinación de radicales de alto peso molecular (Reizer et al., 2022).

Un estudio extensivo de la pirólisis, conducido en un rango de 325-625°C, del lignino comercial, extracto de lignino comercial separado con Tetrahidrofurano (THF, siglas en inglés) en dos fracciones (soluble e insoluble en THF) y hemicelulosa extraída de pino natural, mediante un reactor de pirólisis con tamiz de acero inoxidable, experimentó que la rapidez del calentamiento y la temperatura juegan un rol importante en la pirólisis de lignino y biomasa. Las bajas temperaturas (<450-525°C) promovieron la formación de dímeros, mientras que las altas temperaturas (>450-

525°C) favorecieron la formación de derivados del guaiacol (un monometoxibenceno) (Yu et al., 2021).

Los análisis realizados en cenizas, producidas durante incendios forestales y los experimentos de laboratorio han asociado la formación de los HAP de tres a cuatro anillos, a excepción del criseno, con temperaturas alrededor de los 400°C, mientras que la formación de los HAP de más de cuatro anillos ronda los 500°C (McGrath et al., 2003; Chen et al., 2018).

La distribución de los HAP entre la fase gaseosa y la fase particulada parece ser controlada por las condiciones de combustión. Durante la producción de biochar en el laboratorio, se ha evidenciado que un tiempo de residencia de los gases combustibles (grupos alquílicos) extenso y una combustión lenta (1-10°C/min), favorece la formación de HAP en estado gaseoso, en contraste con condiciones de combustión rápida donde los HAP tienden a condensarse (Wang et al., 2017). Esto más bien sugiere que la cinética es el factor principal.

Dicha hipótesis es confirmada en otro estudio, donde a bajas temperaturas, la descomposición de biomasa fue influenciada más que todo por la cinética, siendo el tiempo de residencia en el reactor el factor principal. Mientras que, a altas temperaturas, la interacción del lignino y la celulosa fue la influencia principal, debido a su extensiva descomposición. Esto dio como resultado mayor formación de sólido y gas a bajas temperaturas y mayor formación de líquido a altas temperaturas (Yu et al., 2021).

No obstante, el tiempo de residencia de los gases combustibles está ligado a la presencia de oxígeno molecular (O₂), ya que en función de la formación de HAP, es necesario que estos gases no sean oxidados antes de alcanzar la temperatura correspondiente a 400°C (Chen et al., 2018).

Después de un incendio forestal, las propiedades fisicoquímicas de los HAP, y las del medio, así como la actividad de los animales y las plantas, determinan los procesos mediante los cuales pueden incorporarse estos compuestos a las aguas.

En este Trabajo Especial de Grado, se consideran los HAP presentes en la fracción biodisponible del agua, lo cual significa que pueden ser absorbidos o metabolizados por seres humanos o receptores ecológicos o que se encuentran disponibles para la interacción con sistemas biológicos (ISO, 2015).

Entonces, siendo los HAP los hidrocarburos más peligrosos para el ser humano, su presencia en la fracción biodisponible representa un riesgo para la salud, y por ende la importancia del estudio de su dispersión (distribución y migración) en la naturaleza. A continuación, se abordarán las propiedades fisicoquímicas de los HAP en condiciones ambientales, la bioacumulación y las transformaciones que experimentan en tales condiciones.

2.2. Algunos factores que afectan la dispersión de los HAP en el ambiente

2.2.1. Propiedades fisicoquímicas de los HAP en condiciones ambientales

2.2.1.1. Presión de vapor de la fase líquida

La volatilidad es definida como la propensión de un químico a evaporarse y principalmente es función de la presión de vapor del compuesto (ATSDR, 1999). La presión de vapor de la fase líquida es definida como la presión de un compuesto químico ejercida por su propio vapor cuando está en equilibrio con su forma líquida (ATSDR, 1999). Mediciones en la fase gaseosa del aire y en partículas atmosféricas PM_{10} , revelan que los HAP de bajo peso molecular (2-3 anillos) son más abundantes en la fase gaseosa, mientras que los HAP de alto peso molecular (más de 4 anillos), son más abundantes en la fase particulada (Siudek, 2022).

Otros parámetros que afectan el reparto de los HAP entre la fase gaseosa y la fase particulada del aire son la presión de vapor de la fase líquida o fase líquida subenfriada de los HAP a la temperatura ambiente de la atmósfera, el área superficial de las partículas sólidas por unidad de volumen de aire y la naturaleza de las partículas. Para una primera aproximación, los compuestos químicos con presiones de vapor de fase líquida de $P_L < 10^{-5}$ Pa ($< 10^{-7}$ Torr) a temperatura

ambiente están presentes principalmente en la fase particulada (relación fase gaseosa (G)/ fase particulada (P) < 1) (Arey & Atkinson, 2003), por ejemplo; benz[a,h]antraceno ($P_L=10^{-6,14}$ Pa; G/P=0,41) y benzo[ghi]perileno ($P_L=10^{-6,10}$ Pa; G/P=0,057). Aquellos con valores de $P_L > 10^{-2}$ Pa ($> 10^{-4}$ Torr) a temperatura ambiente, se encuentran principalmente en la fase gaseosa (G/P > 1), por ejemplo; fenantreno ($P_L=10^{-1,08}$ Pa; G/P=33) y fluoreno ($P_L=10^{-0,24}$ Pa; G/P=36) (Gregoris et al., 2014). Compuestos con valores intermedios de P_L se presentan en ambas fases equitativamente y son frecuentemente denominados “compuestos orgánicos semivolátiles” (Arey y Atkinson, 2003), por ejemplo el criseno ($P_L=10^{-3,89}$ Pa; G/P=1,1) (Gregoris et al., 2014). El benzo[a]antraceno es otro ejemplo ($P_L=10^{-3}$ Pa; G/P=0,97) (Haftka et al., 2006; Chimjarn et al., 2021).

Por otra parte, las presiones de vapor de la fase líquida subenfriada de HAP de 2-4 anillos son mayores o iguales a 10^{-4} Pa ($> 10^{-6}$ Torr) a 298 K, clasificándolos como volátiles o semivolátiles; en efecto, determinaciones en aire a temperatura ambiente, han mostrado que los HAP de 2-4 anillos, así como los HAP nitrogenados de 2 anillos, son mayoritariamente especies presentes en la fase gaseosa. En contraste con los HAP de 5 o más anillos y los HAP nitrogenados con 4 anillos, los cuales son mayoritariamente especies presentes en la fase particulada en condiciones ambientales típicas, es decir no volátiles (Arey y Atkinson, 2003).

2.2.1.2. Solubilidad en agua natural

La solubilidad es una cantidad que expresa la máxima concentración de un material (solute) que puede existir en otro material líquido o sólido (solvente) en equilibrio termodinámico a una temperatura y una presión específicas (Definitions of scientific terms, 2017). La solubilidad se expresa en g/mL (Williams, 2022). No obstante, este valor puede aumentar en el agua natural según la etapa del modelo planteado por Lee et al. (2003), basado en experimentos de laboratorio. Este modelo explica el efecto de la fuerza iónica en la interacción entre los HAP y los ácidos húmicos en agua expresada por las constantes de enlace HAP-ácidos húmicos. En la primera etapa el tamaño molecular de los ácidos húmicos puede reducirse, debido a la reacción de grupos ácidos con los cationes en solución,

ocasionando que los ácidos húmicos adopten una forma de resorte que limita la interacción con los HAP.

Sin embargo, en la etapa dos, donde aumenta la concentración de electrolitos, el efecto salino puede disminuir la solubilidad en agua tanto de los ácidos húmicos como de los HAP, promoviendo la interacción entre ellos; hasta llegar a la etapa tres, donde la concentración es tal que la fuerza iónica no afecta la interacción, debido al impedimento que representa la forma de esferocoloide rígido, con un interior hidrofóbico y un exterior hidrofílico, adoptada por los ácidos húmicos. Es de hacer notar que mientras más elevada sea la densidad de carga o potencial iónico exhibido por los cationes, mayor será su efecto coagulante, y en consecuencia menor será la solubilidad de los ácidos húmicos en agua (Lee et al., 2003).

Por otro lado, el coeficiente de partición agua-sólidos (K_p) es resultado de la adsorción de los compuestos en la superficie de las partículas. Para bajas concentraciones del compuesto en agua, el coeficiente es constante, generalmente, no así para altas concentraciones. En estos casos la relación de equilibrio viene dada por la isoterma de sorción no lineal. Frecuentemente, se usa la ecuación de isoterma de Freundlich. Sin embargo, se pueden hacer estimaciones aceptables suponiendo “sorción hidrofóbica”, es decir considerando el compuesto afín a la fase lipídica (Van de Meent et al., 2011). Para ello se hace uso del coeficiente de partición octanol-agua (KOW), el cual expresa la relación de la concentración de un compuesto químico en octanol sobre su concentración en agua en un sistema de dos fases en equilibrio (Meylan y Howard, 1995).

Por lo tanto, los compuestos con mayor afinidad a la fase lipídica (hidrofóbicos o lipofílicos), es decir con mayor KOW, serán adsorbidos al sustrato más fuertemente que los compuestos con mayor afinidad a la fase acuosa (hidrofílicos o lipofóbicos), menor KOW. Entonces, los compuestos polares, generalmente de bajo peso molecular (sección 2.1.2), se van a encontrar preferentemente en aguas, siendo suficientemente móviles como para ser lixiviados hasta las aguas subterráneas o ser transportados a través de grandes distancias en superficie, mientras los compuestos apolares, generalmente de elevado peso molecular (sección 2.1.2), se van a encontrar preferentemente asociados a la fracción orgánica en suelos o en

sedimento, siendo relativamente inmóviles, por lo que no se lixiviarán o transportarán en superficie a través de grandes distancias de la fuente (ATSDR, 1999; Van de Meent et al., 2011).

2.2.2. Bioacumulación

La bioacumulación es la retención de un compuesto químico absorbido por un organismo (Oluwatobi et al., 2019). Entonces, cuando el ser humano ingiere estos organismos contaminados con HAP, constituye otra vía de exposición diferente a la ingesta de agua contaminada, lo cual aumenta la peligrosidad de los HAP para la salud humana. Algunos ejemplos de bioacumulación de HAP en biota acuática se presentan a continuación.

Con respecto a animales, se reportan sumatorias totales de concentraciones de HAP en peces y en corales; en la **laguna** de Epe en **Nigeria** ($141,23 \pm 5,89 \mu\text{g/g}$ peso húmedo, phm., en hígado y $173,34 \pm 4,677 \mu\text{g/g}$ phm. en intestino de peces), en el **mar** del Sur de **China** ($199 - 606 \text{ ng/g}$ peso seco, ps., en tejido muscular de peces) y en la **isla** Lark en el **Golfo Pérsico** ($318 - 345 \text{ ng/g}$ ps. en tejido blando y $206 - 246 \text{ ng/g}$ ps. en tejido esquelético de la especie de coral *Porites lutea* y $289 - 404 \text{ ng/g}$ ps. en el alga *Zooxantela* que habita en el coral) (Ranjbar et al., 2018; Yu et al., 2019; Akinsanya et al., 2020). Con respecto a plantas, se reportan sumatorias totales de concentraciones de HAP en el **lago** Nansi en **China** ($20,92 - 192,78 \text{ ng/g}$ ps.) y en una **ciudad** industrial en **Turquía** ($183 - 798 \mu\text{g/kg}$ ps.) (Zhang et al., 2015; Özen et al., 2017).

2.2.3. Transformación

Los hidrocarburos pueden experimentar transformaciones en el ambiente natural debido a agentes físicos, como la radiación solar, y a agentes biológicos, como la biodegradación.

2.2.3.1. Fotodegradación

La radiación solar ocasiona la transformación de los compuestos químicos, denominada fotodegradación, a través de diversos procesos, entre ellos, fotólisis, fotosensibilidad y foto-oxidación. La fotoreacción directa o fotólisis es la absorción de la radiación solar y emisión espontánea de radiación, a diferencia de la fotoreacción indirecta o fotosensibilidad, donde las moléculas que absorben la radiación solar transfieren el exceso a otras moléculas causando la reacción en las receptoras. La foto-oxidación, por otra parte, consiste en la reacción con especies químicas oxidantes producto de la fotodegradación tales como los radicales alcoxi ($\cdot\text{OR}$), los radicales peroxi ($\cdot\text{O}_2\text{R}$), el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), el oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) y el ozono (O_3) (Van de Meent et al., 2011).

La fotodegradación puede desarrollarse tanto en la atmósfera como en aguas. En la atmósfera, la fotólisis de HAP depende de la intensidad de la luz, la temperatura y la humedad relativa y la naturaleza de la superficie de la partícula, incluyendo la presencia y composición de la capa orgánica en el aerosol. El material carbonoso parece proteger los HAP de la fotólisis, mientras que la presencia de ciertas especies orgánicas, tales como metoxifenoles, abundantes en partículas producto de la combustión de madera, parecen acelerar la velocidad de fotólisis (Arey y Atkinson, 2003).

Por otra parte, la foto-oxidación de HAP que involucra a los radicales nitrato, nitrito, etc ($\cdot\text{NO}_x$), el ozono (O_3) y el radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), puede producir derivados nitrogenados u oxigenados, los cuales junto con los azufrados representan dos tercios de los compuestos aromáticos conocidos. Aunque la mayoría de los HAP nitrogenados se presentan en concentraciones mucho más bajas que sus HAP parentales, su mayor solubilidad en agua natural aumenta su biodisponibilidad, pudiendo ser potencialmente más tóxicos. En efecto, su presencia ha sido detectada en el aire, aguas de río, aguas marinas y aguas subterráneas. Los HAP oxigenados, por su parte, también son extremadamente tóxicos. Estos compuestos semivolátiles con presiones de vapor más bajas que sus HAP parentales, son comúnmente adsorbidos en la superficie de la materia particulada

del aire (PM, por sus siglas en inglés), la cual puede ser inhalada y retenida en los alveolos pulmonares (Arey y Atkinson, 2003; Mojiri et al., 2019).

También se pueden producir derivados clorados y bromados, a través de la reacción de HAP parentales con los iones cloruro (Cl^-) y bromuro (Br^-), respectivamente. Entre las posibles fuentes de Cl^- se encuentran los aerosoles marinos, la combustión en motores y la combustión de desechos sólidos, mientras que entre las posibles fuentes de Br^- se tienen los aerosoles marinos y los retardadores de fuego bromados desprendidos durante los incendios forestales (Chen et al., 2018).

Asimismo, en aguas de río y en aguas de estuario, se han identificado los oxidantes $\cdot\text{OH}$, $^1\text{O}_2$ y la materia orgánica disuelta cromofórica triplete ($^3\text{CDOM}^*$, por sus siglas en inglés) (Al Housari et al., 2010). DOM puede inhibir la fotodegradación de HAP de alto peso molecular, debido a su competencia con los HAP por la absorción de la luz. En consecuencia, puede acelerar la fotodegradación de HAP de bajo peso molecular como el fenantreno, aumentando la velocidad de formación de intermediarios, pero inhibiendo la fotodegradación de HAP de alto peso molecular como benzo(a)pireno y benzo(e)pireno, a través del establecimiento de pseudoenlaces, especialmente a altas concentraciones de DOM (Shang et al., 2015).

2.2.3.2. Biodegradación

La biodegradación de hidrocarburos necesita que ocurran dos procesos previos: la **adhesión al sustrato** (donde actúa la enzima), en este caso las moléculas de HAP, y la **producción de compuestos** tales como biosurfactantes/ bioemulsionantes, biopolímeros, solventes, gases y ácidos. Los biosurfactantes son moléculas anfipáticas de bajo peso molecular o de alto peso molecular, que pueden ser sintetizadas por un extenso número de microorganismos. Dichos compuestos tienen como finalidad la transferencia de los HAP a la fase acuosa del suelo, donde son accesibles para los microorganismos (biodisponibles) (Pandolfo et al., 2023).

La concentración de oxígeno molecular (O_2) afecta el mecanismo de biodegradación; en efecto, bajo condiciones óxicas, la biodegradación es más

rápida y más eficiente, en contraste con condiciones anóxicas. En condiciones óxicas, la primera etapa es la oxigenación, la cual consiste en la introducción de oxígeno en las moléculas de HAP, en forma de grupos hidroxilo ($-OH$), incrementado así la solubilidad en agua de estas moléculas y su reactividad. La oxigenación es catalizada por las enzimas oxigenasas. Posteriormente, ocurre la deshidrogenación de HAP, catalizada por las enzimas dehidrogenasas, la cual produce compuestos como el catecol y el ácido benzoico (Pandolfo et al., 2023).

En agua superficial, la cantidad de bacterias y la cantidad de HAP sorbidos se incrementan con el contenido de sedimentos suspendidos. Además, la mayor concentración tanto de bacterias como de HAP, debido a la desorción de HAP desde el sedimento, se encuentra en la interfase agua-sedimento. Por lo tanto, mientras mayor sea el contenido de sedimentos suspendidos en agua superficial, mayor será la biodegradación de HAP (Xia et al., 2006).

Una vez discutidas las bases teóricas de este proyecto se presenta a continuación una descripción de la zona a estudiar:

2.3. Zona de estudio

En el siguiente apartado, se expone la ubicación de la zona de estudio, el marco geológico del Parque Nacional Waraira Repano, las posibles fuentes contaminantes en los puntos de muestreo y el clima y la topografía de la vertiente norte.

2.3.1. Ubicación

La zona de estudio se encuentra en la vertiente norte del Parque Nacional Waraira Repano, en el estado La Guaira, específicamente se estudiaron muestras en las parroquias Macuto, Caraballeda y Naiguatá, de oeste a este (Fig. 4).

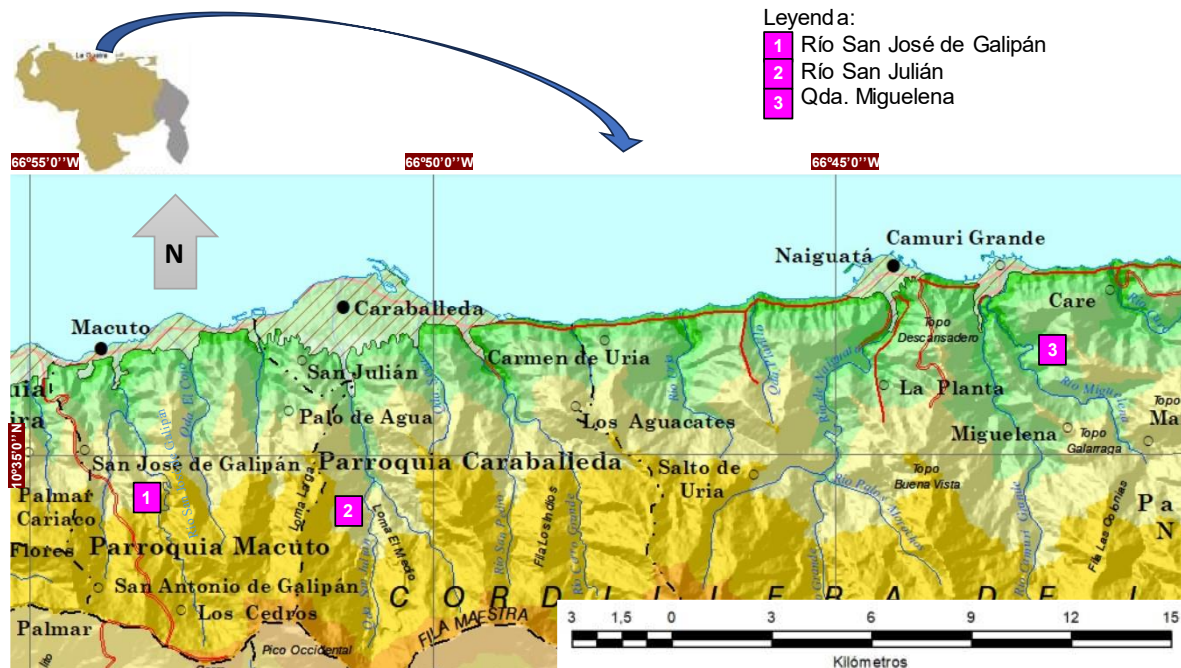


Figura 4. Ubicación de la zona de estudio. Datum SIRGAS-REGVEN (Modificado del Instituto Geográfico de Venezuela Simón Bolívar, IGVSb, 2016).

2.3.2. Marco geológico

La geología está constituida por afloramientos de las siguientes unidades litodémicas (Fig. 5):

1. Asociación Metamórfica Ávila: constituida en su mayoría por el Complejo San Julián, consiste en esquistos y gneises cuarzo - micáceo-plagioclásicos. Hay muchas intercalaciones, mayormente concordantes, de rocas metaígneas máficas como la anfibolita granatífera, donde es frecuente encontrar anfíbol verde azul, que permite inferir un metamorfismo de la Facies de la Anfibolita con una alta relación P/T (Urbani, 2002).
2. Complejo metamórfico La Costa: compuesta por unidades con una compleja mezcla de litologías metaígneas y metasedimentarias entre las cuales se encuentran (Urbani, 2002):
 - a) Mármol de Antímamo: formado principalmente por rocas carbonáticas compuestas de calcita, muscovita, epidoto, plagioclasa y cuarzo, principalmente, presentando además abundantes boudines de rocas

anfibólicas (Urbani, 2002; Nieto, 2003). En estas rocas el contenido de muscovita se incrementa conforme a la transición desde mármol masivo hasta esquisto carbonático (Urbani, 2002).

- b) Esquisto de Tacagua: mayormente metasedimentaria, con esquisto grafitoso formado en una cuenca anóxica, donde los sedimentos terrígenos están interestratificados por capas de material piroclástico (ahora esquisto actinolítico epidótico ± albita ± cuarzo ± calcita) (Urbani, 2002).
 - c) Serpentinita: formada por diversos tipos de serpentinita, así como anfibolita granatífera, anfibolitita, metagabro, rodingita, etc (Urbani, 2002).
3. Sedimentos no consolidados: se presentan como aluviones cuaternarios de edad Pleistocena a Holocena, con numerosos rasgos del evento torrencial de diciembre de 1999 tales como bloques de gneis granítico de 2 a 3 m de diámetro y guijarros, ambos sustentados por una matriz arenosa (Urbani, 2002).

Por lo anteriormente expuesto, se puede evidenciar que la litología no concierne posibles fuentes de lixiviación de HTP. Entonces, las posibles fuentes contaminantes provienen de la influencia antrópica.

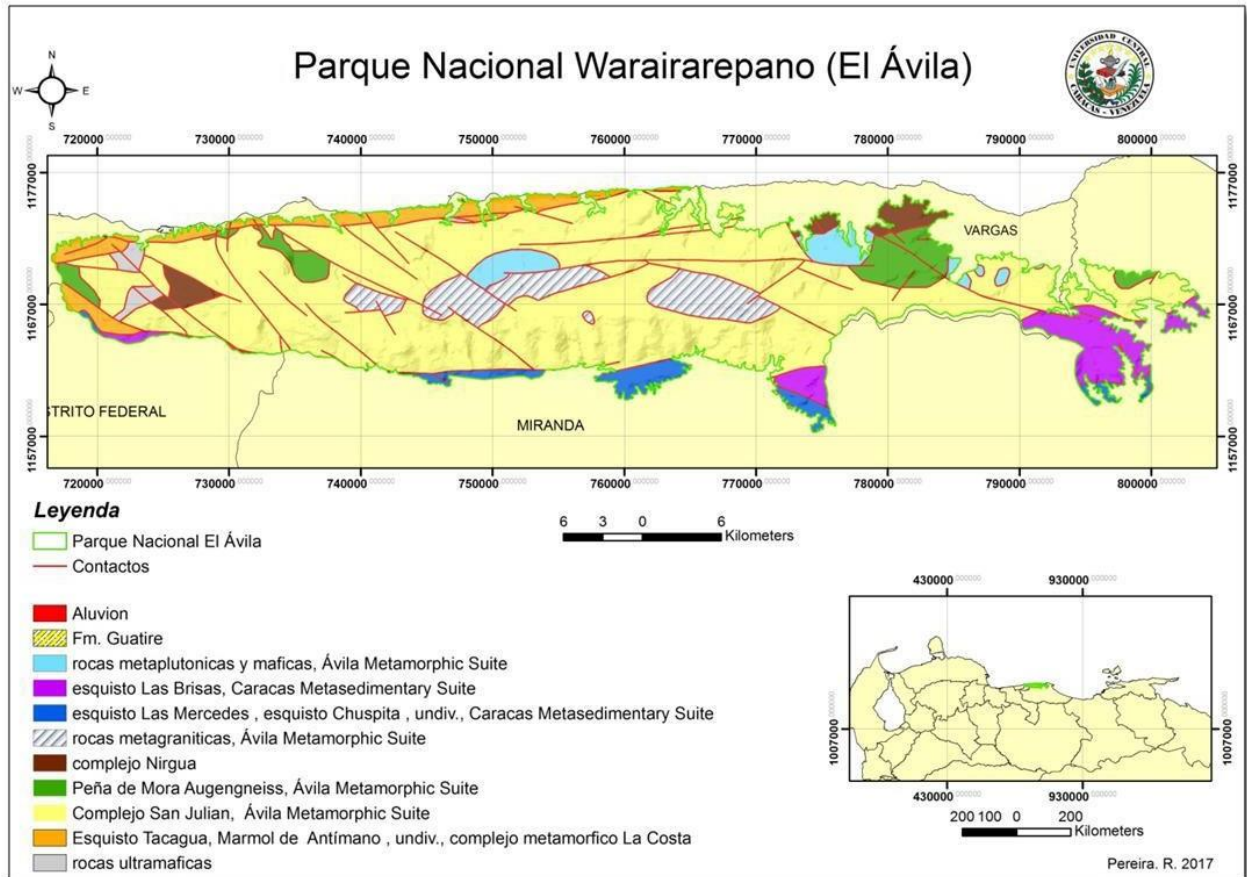


Figura 5. Geología del Parque Nacional Waraira Repano (Tomado de Pereira, 2019).

2.3.3. Aspectos antrópicos y actividad económica

En la vertiente norte del PN. Waraira Repano habitan “comunidades campesinas que cultivan y hacen vida” en esta área desde hace muchos años (Grand, 2021). Sin embargo, la principal actividad económica en la zona es el turismo tanto nacional como internacional. Específicamente se trata de “una amplia red de senderos habilitados para el excursionismo” distribuidos en toda la vertiente, así como “restaurantes, posadas, ventas de flores y artesanías” en los poblados (PDVSA, 2011, p. 4).

2.3.4. Incendios en el estado La Guaira

En el estado La Guaira no se encontraron registros de incendios forestales, pero sí se encontraron registros de incendios como consecuencia de accidentes industriales principalmente, los cuales también pueden aportar HAP, ya que en muchos casos implican la combustión incompleta de materia orgánica, por ejemplo; desechos sólidos (Abdel-Shafy y Mansour, 2015) y quema de basura. Además, estos incendios a su vez pueden ocasionar incendios forestales. En consecuencia, para visualizar las posibles zonas afectadas por incendios forestales, en la tabla 1 (p. siguiente) se presenta un resumen de los incendios producidos desde el 2011 hasta el 2023 en el estado La Guaira.

Tabla 1

Incendios producidos desde el 2011 hasta el 2023 en el estado La Guaira (Modificado de la página web oficial de la Fundación Venezolana de Investigaciones Sismológicas, FUNVISIS; Herice, 2017; Lucena, 2018; Chávez, 2019; Maicabares, 2020; Diario Vea, 2021; Diario La Verdad de Vargas, 2022; Diario La Verdad de Vargas, 2023).

Año	Poblados afectados	Causas
2011	Macuto, Catia La Mar, Maiquetía y La Guaira	Desconocidas y corto circuito.
2012	Macuto y Picure	Corto circuito y fuga de gas cloro
2013	Maiquetía, Caraballeda y La Guaira	Desconocidas y corto circuito
2014	Catia La Mar, Maiquetía, Macuto, La Guaira y Caraballeda	Desconocidas, explosión y falta de mantenimiento de la campana de brasa en un restaurant
2015	Catia La Mar, Maiquetía, Macuto y Tanaguarena	Desconocidas, quema de neumáticos en una casilla eléctrica, error humano durante la soldadura de una tubería y fuga de gas.
2016	Macuto y Catia La Mar	Desconocidas y corto circuito
2017	Maiquetía	Fallas de mantenimiento del vertedero de Santa Eduvigis
2018	Maiquetía	Desconocidas

2019	Catia La Mar	Calentamiento de turbinas que operan la planta de Tocoa
2020	Maiquetía	Desconocidas
2021	Catia La Mar	Desconocidas
2022	La Guaira	Incendio de un vehículo automotor
2023	La Guaira	Incendio de un vehículo automotor

Sin embargo, los procesos de bioacumulación, biodegradación y fotodegradación, remueven los HAP presentes en las aguas superficiales. En consecuencia, se debe considerar también el clima y la topografía de la zona estudio en búsqueda de una aproximación al tiempo de residencia de los HAP en la fase acuosa de las aguas superficiales.

2.3.5. Clima y topografía

El clima se caracteriza por presentar una temperatura media mensual que oscila entre 27°C y 29° C (Fig. 6). La precipitación anual se encuentra en un rango de 900 a 1530 mm (INE, 2014). La época de lluvias se ubica entre los meses de mayo y diciembre, mientras que la época de seca se ubica entre los meses de enero y abril (Fig. 6).

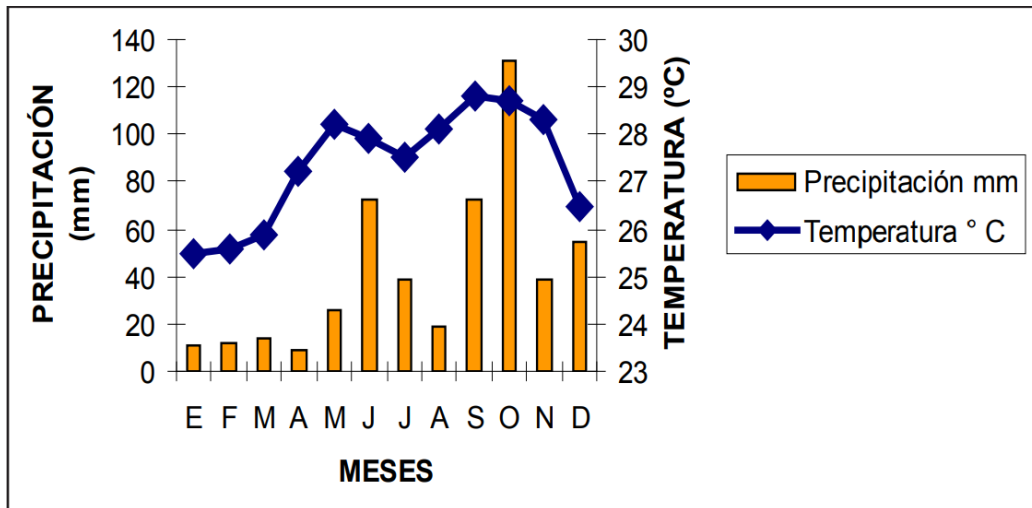


Figura 6. Temperatura promedio y precipitación mensual de la estación climatológica Aeropuerto-Maiquetía, estado Vargas (La Guaira actualmente) 2007 (Tomado de Servicio de Meteorología Fuerza Aérea Venezolana, SEMEFAV a través de Barrietos y Perdomo, 2014).

No obstante, debido al fenómeno hidrometeorológico de La Niña, la época de lluvias comenzó desde marzo del 2021 extendiéndose a lo largo de todo el 2022 (Prensa Presidencial, 2021). La Niña continuó en el año 2023, hasta finales de mayo (Prensa Presidencial, 2023). Por lo tanto, ocurrieron muy pocos incendios en los años 2021, 2022 y comienzos del año 2023.

Otro factor relevante es la topografía. Esta consiste en altitudes comprendidas entre los 25 msnm (altura mínima), correspondiente a la desembocadura de algunos ríos y quebradas y los 2770 msnm (altura máxima), correspondiente al pico Naiguatá, junto con un relieve extremadamente accidentado, con pendientes bastante fuertes (18% - 45%) por encima de 25 - 125 msnm., disminuyendo con la altitud, hasta llegar a 1% - 9% (Méndez, 2016).

2.4. Antecedentes

A continuación se presentan algunos trabajos de investigación tanto nacionales como internacionales relacionados con la presencia de hidrocarburos y contaminación en aguas, los cuales sustentan la información presentada en esta investigación.

2.4.1. Nacionales

- 1. Luque (2015):** identificó hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) presentes en la fracción lodo, de los sedimentos de fondo en diversas zonas de la Laguna de Tacarigua. La fracción orgánica fue extraída utilizando el equipo automatizado Randall, obteniendo valores en el rango de 0,7 - 6,74 %. La separación de los saturados y aromáticos se realizó a través de la técnica de cromatografía en columna. Seguidamente, mediante la técnica de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, se separaron los HAP de la fracción de aromáticos. Los resultados arrojaron concentraciones de HAP en el rango de 0,12-0,79%. Solo fueron detectados cinco HAP (fenantreno, antraceno, pireno, benzo(a)antraceno y criseno), de los 16 utilizados como referencia. Las relaciones de índices moleculares; antraceno / (antraceno y fenantreno) (0,55-0,86), fenantreno/antraceno (0,16-0,81) y benzo[a]antraceno / benzo[a]antraceno + criseno (0,88 y 0,94), indicaron que el origen de todos los HAP identificados fue pirogénico, asociado a quema de vegetación y a quema de combustibles fósiles.
- 2. Omaña (2016):** optimizó tres variables involucradas en el proceso de extracción de seis hidrocarburos aromáticos policíclicos en soluciones acuosas (naftaleno, fluoreno, fenantreno, antraceno, pireno y criseno) utilizando la técnica de micro extracción en fase sólida, seguido por un análisis con cromatografía de gases. Para el cálculo de recuperación de dichos hidrocarburos en aguas de río, utilizó una muestra de agua de la Quebrada Anauco en el Parque Nacional Waraira Repano, obteniendo

valores de concentración de estos seis HAP desde 0,372 µg/L para fenantreno, hasta 15,23 µg/L para naftaleno.

- 3. Martins (2017):** determinó la presencia y distribución de hidrocarburos extraíbles en muestras de agua y sedimento de la zona costera del Edo. Vargas. Para la extracción de la fase orgánica de las muestras de sedimento utilizó el equipo automatizado Randall, mientras que para las muestras de agua utilizó un dispositivo de membrana semipermeable y extracción posterior en un equipo de ultrasonido. La separación de la fracción de saturados y aromáticos la realizó mediante cromatografía de columna. Obtuvo concentraciones de hidrocarburos extraíbles en base a sedimento fino en un rango de 0,0260– 0,78 %. Los porcentajes de hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos saturados y resinas-asfaltenos le permitieron inferir una fuente común, posiblemente derivada del derrame de combustible de las embarcaciones o aceites de los motores, para todas las muestras con excepción de las colectadas en una zona del Puerto La Guaira y en un club privado en Caraballeda, donde las quebradas y desagües que transportan aguas residuales o desechos representan una fuente de aporte importante debido a la baja movilización de sedimentos en estas zonas.
- 4. Pereira (2019):** determinó HAP en las aguas de las quebradas Chacaíto, Quintero y Sebucán pertenecientes al Parque Nacional Waraira Repano, vertiente sur. Para la extracción de la fase orgánica empleó una extracción líquido-líquido. La identificación y cuantificación de los HAP la realizó mediante cromatografía de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-EM). De los 16 HAP considerados como contaminantes prioritarios según la US EPA, detectó acenafteno, floureno, antraceno, fenantreno, pireno, benzo(a)pireno e indeno[1,2,3-cd]pireno, donde a excepción del acenafteno y floureno, sus concentraciones superan los límites de la US EPA. En la quebrada Chacaíto obtuvo las mayores concentraciones, pireno [3,701-3,997] µg/L, mientras que la quebrada Quintero obtuvo las menores concentraciones, floureno [0,061-0,067]

µg/L. Con respecto a la fuente principal de estos compuestos en base a las relaciones entre el antraceno y fenantreno y la abundancia de los HAP según el número de anillos, se obtuvo que el origen es pirogenético.

- 5. Delfín (2019):** cuantificó los HTP en muestras de aguas de consumo humano en la vertiente sur del Parque Nacional Waraira Repano mediante el método gravimétrico. Para la extracción de la fracción orgánica empleó una extracción líquido-líquido. La separación de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos la realizó mediante micro-columna cromatográfica. Obtuvo concentraciones de HTP en el rango de 8,14-34,65 mg/L, superando los niveles establecidos en la legislación nacional e internacional. Por otro lado los porcentajes obtenidos para hidrocarburos saturados, aromáticos y compuestos polares permitieron inferir varias fuentes de dichos contaminantes, los cuales podrían estar relacionados al aporte de hidrocarburos producto de combustión incompleta de la biomasa debido a los incendios forestales y a los hidrocarburos liberados por los motores de los vehículos en la gasolina y aceites minerales.

2.4.2. Internacionales

- 1. Rhea et al. (2005):** determinaron 27 HAP en muestras de agua superficial de los lagos Jackson, Jenny y Taggart del PN. Grand Teton (EEUU.), colectadas durante los años 2001, 2002 y 2003, mediante cromatografía gaseosa de alta resolución acoplada a espectrometría de masas (HRGC-MS, por sus siglas en inglés). Las muestras del lago Jackson tendieron a arrojar las mayores concentraciones de HAP, mientras que las muestras del lago Taggart, definido como prístino, tendieron a arrojar las menores concentraciones. Los valores más elevados, 15 - 317 ng/L, fueron reportados en el lago Jackson, en verano (Julio 2002). El valor más bajo, 16,2 ng/L, fue reportado en el lago Taggart, en primavera (Mayo 2002). El fenantreno y el naftaleno predominaron en todos los sitios de muestreo. Estas concentraciones son considerablemente inferiores a las

concentraciones de HAP en áreas de contaminación crónica o prolongada, por ende corresponden a valores de línea base.

- 2. Jin et al. (2012):** determinaron 15 HAP (de los 16 prioritarios por la US EPA a excepción del naftaleno) en muestras de partículas atmosféricas, partículas de hielo, partículas de nieve, sólidos en aguas superficiales y aguas superficiales del área del río Tumen en China, colectadas en el año 2009, mediante CG-EM, obteniendo concentraciones de HAP en aguas superficiales en un rango de 12,9-383 ng/L. Las concentraciones más elevadas de HAP corresponden al invierno, las intermedias al otoño y las más bajas al verano. Fenantreno, fluoreno, pireno y fluoranteno fueron más abundantes. La relación antraceno-fenantreno con valores desde 0,44 hasta 0,01 y la relación fluoranteno – pireno con valores desde 0,87 hasta 0,17, sugiere como fuentes la combustión de materia vegetal y el tráfico.
- 3. Mansilha et al. (2014):** determinaron perfiles y variación temporal de HAP en las aguas de manantiales de áreas protegidas de Portugal afectadas por incendios forestales en los sectores montañosos Serra do Gerês y Serra da Estrela. Realizaron una primera campaña de muestreo en la primavera de 2011 (Serra da Estrela) y en el verano de 2012 (Serra do Gerês), detectando 15 HAP, de los 16 HAP de la US EPA, mediante CG-EM. La sumatoria total de HAP en áreas incineradas varió de 23,1 a 95,1 ng/L con una mediana de 62,9 ng/L, seis veces mayor al nivel promedio medido en los controles (16,2 ng/L). El naftaleno fue más abundante en los controles (60% del total de las concentraciones de HAP) que en las muestras incineradas (41%), las cuales presentaron además benzo[ghi]perileno, dibenz[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-cd]pireno (27%). Pasado un año, emprendieron una segunda campaña de muestreo dos o tres meses después de precipitaciones intensas, observando un declive de la sumatoria total de HAP con el tiempo, en el rango de 10 a 30,5 ng/L posiblemente atribuido al efecto de dilución.

4. Meire et al. (2018): detectaron 20 HAP, de los 42 analizados mediante CG-EM, en muestras de agua superficial, colectadas a finales del otoño y comienzos del invierno (Mayo-Junio 2012), en los sectores montañosos de Serra do Mar (PN. Itaiaia) y Serra Geral (PN. São Joaquim) en Brasil. La sumatoria total de los HAP libremente disueltos varió de 10 a 110 pg/L para PN. Itaiaia y 40 a 60 pg/L PN. São Joaquim. Los compuestos detectados con mayor frecuencia fueron fluoranteno y criseno. El perileno, detectado en PN. São Joaquim, está ligado a un vasto número de precursores biogénicos, pudiendo indicar fuentes biológicas de HAP en bosques lluviosos subtropicales. La relación fluoranteno - pireno mayor a 0,5 y fenantreno - metil fenantreno mayor a 0,5 indican una fuente pirogénica, producto de la combustión de madera/grama, debido a recientes y antiguos incendios provocados por el ser humano, con una huella de fuente petrogénica, probablemente asociada a su proximidad a las emisiones del tráfico de la vialidad principal, así como a actividades turísticas.

3. MARCO METODOLÓGICO

A continuación se describe la metodología que se empleó en el presente trabajo de investigación para el cumplimiento de los objetivos planteados.

3.1. Etapa de Pre-campo

- a) **Reconocimiento de la zona y selección de puntos de muestreo:** Esta etapa consistió en la selección de las quebradas de interés ubicadas en la vertiente norte del Parque Nacional Waraira Repano, basada en sus posiciones geográficas dentro de la zona de estudio y su accesibilidad. Los drenajes escogidos se ubicaron a lo largo de la vertiente norte entre la zona de Los Caracas y Catia La Mar, abarcando así toda la zona de estudio. Por lo tanto, el muestreo fue no probabilístico de tipo intencional, compuesto por tres zonas de muestreo.
- b) **Acondicionamiento del material de vidrio:** el material de vidrio fue lavado con agua y poco jabón y posteriormente curado con acetona para eliminar restos de agua presentes, evitando así la contaminación de la muestra por agua del laboratorio. Las botellas de vidrio empleadas fueron de color ámbar para así evitar la foto-oxidación de los constituyentes orgánicos por acción del sol.

3.2. Etapa de Campo

El muestreo se llevó a cabo según la accesibilidad a las zonas de quebradas. En el 2022, debido a la ausencia de la época seca, solo se pudo muestrear el río San Julián (Caraballeda) (Fig. 7). En el 2023, en época seca se muestrearon los cuerpos de agua restantes; río San José de Galipán y manantial (Macuto) (Fig. 8) y quebrada Miguelena (Naiguatá) (Fig. 9). Tanto el manantial como el río San José de Galipán están en la misma zona del poblado de San José de Galipán, pero el manantial está en otro punto, donde el agua sale de una roca. Es importante resaltar que el **muestreo en la Quebrada Miguelena** fue restringido principalmente por la **falta de seguridad en la zona** (hurtos, serpientes, alacranes, etc), posibilitando el acceso únicamente a un punto de muestreo.



Figura 7. Dos puntos de muestreo de agua superficial en el río San Julián: (a) Río San Julián 1: por encima del dique de Hidrocapital y (b) Río San Julián 2: cerca del dique de Hidrocapital (Fotos capturadas por el colector de las tres muestras del río San Julián).



Figura 8. Toma de muestras de agua en San José de Galipán: (a) Río y (b) Manantial.

(a) No se observan restos de plantas flotando en la superficie en absoluto.

(b) Se observan abundantes restos de plantas flotando en la superficie del agua y amplia superficie de contacto con el suelo.



Figura 9. Toma de muestra de agua en la Quebrada Miguelena (propia autoría).

Las muestras fueron colectadas en la desembocadura, empleando frascos de vidrio de 500 mL en el caso del río San Julián, 240 mL en el caso del río San José de Galipán y la quebrada Miguelena, y 400 mL en el caso del manantial y asegurados en cavas portátiles refrigeradas para mantener una temperatura de 4°C. Una vez colectadas las muestras en campo, fueron llevadas al laboratorio en períodos no mayores a 24 horas, para su filtración.

3.3. Etapa de Laboratorio

A continuación, se muestra un esquema experimental de la metodología que se llevó a cabo, el día siguiente a la recolección de las muestras, al llegar al laboratorio (Fig. 10):

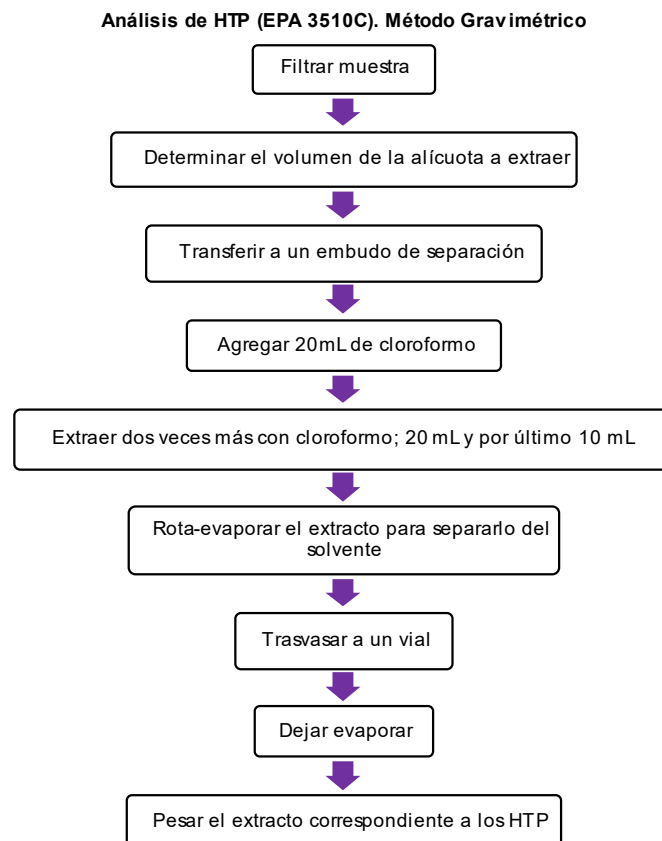


Figura 10. Esquema experimental de la filtración, extracción y determinación de HTP (propia autoría).

a) Filtración de la muestra

Una vez en el laboratorio, las muestras fueron filtradas con un filtro Millipore utilizando filtros de 0,45µm de celulosa-esther, de 47 mm de diámetro (ver Anexo A, Fig. A1).

b) Extracción de la fracción orgánica de las muestras de agua y determinación de hidrocarburos totales por gravimetría

Posterior al filtrado, se procedió a la extracción de la fracción orgánica mediante la técnica de extracción líquido-líquido basándose en la metodología **EPA 3510C**, con la modificación del solvente de extracción, **cloroformo** en lugar de diclorometano, el cual debido a su menor polaridad permite la obtención de los hidrocarburos saturados además de los aromáticos (ver Anexo A, Fig. A2). La extracción se llevó a cabo en porciones de 200-240mL de muestra aproximadamente, a la cual se le agregó un volumen de solvente igual a 1/5 de la alícuota de muestra. El volumen total de solvente fue separado en fracciones y añadido en el siguiente orden: 2/5, 2/5 y 1/5. Estas proporciones de solvente fueron ajustadas al volumen de muestra filtrada. Dicha metodología es una aproximación a la modificación evaluada de la norma realizada por Reategui y Leal (2018).

La reproducibilidad y repetitividad de los resultados obtenidos fueron evaluadas mediante la realización de una muestra por duplicado y un blanco de laboratorio (ver Anexo A, Tabla A2 y Anexo B, Tabla B1). El extracto orgánico resultante fue dejado evaporar en campana en el caso del río San Julián y la quebrada Miguelena y rota-evaporado en el caso del río San José de Galipán y el manantial, y así separado del solvente. Posteriormente, el residuo fue trasvasado a un vial previamente pesado para dejar evaporar en campana y luego se procedió a pesar el extracto orgánico correspondiente a los hidrocarburos totales de petróleo (ver Anexo A, Tabla A1 y Tabla A3).

c) Separación del extracto orgánico de las muestras de agua y determinación de las fracciones de hidrocarburos alifáticos saturados (HS), hidrocarburos aromáticos (HA) por gravimetría y compuestos polares por diferencia

La separación del extracto orgánico se realizó siguiendo las indicaciones de la metodología **EPA 3630C**. El gel de sílice (100-200 mallas) fue activado previamente a 170°C por (4) horas y luego suspendido en n-hexano.

La microcolumna cromatográfica, con pipeta Pasteur de 15 cm de longitud, fue preparada de la siguiente forma. Se añadió un trozo de lana de vidrio en la parte inferior de la microcolumna con la ayuda de una pipeta Pasteur y luego la suspensión de gel de sílice en n-hexano, dando ligeros golpes a la columna con un trozo de manguera para asentar el gel de sílice. Posteriormente, se agregó 1-2 mm de sulfato de sodio anhidro (activado previamente a 400 °C por 4 horas) al tope del gel de sílice, justo antes de exponer la capa de sulfato de sodio al aire, el extracto orgánico fue introducido a la microcolumna en forma de pasta. Esta fue preparada primeramente agregando una punta de espátula de gel de sílice al extracto orgánico disuelto en diclorometano contenido en un beaker de 5 mL de capacidad, al cual previamente se le había añadido 1 mL de diclorometano. Acto seguido, se dejó evaporar la mezcla hasta obtener un polvo blanco, el cual fue depositado en la microcolumna.

Para la elución de los hidrocarburos saturados se utilizó 20 mL de n-hexano como solvente de elución y para los hidrocarburos aromáticos 20 mL de una mezcla de diclorometano/n-hexano en proporción 1:1 y posteriormente 20 mL de diclorometano/n-hexano en proporción 2:1, haciendo seguimiento de la elución de estos compuestos mediante una lámpara de luz UV (ver Anexo A, Fig. A3). Una vez obtenidas ambas fracciones se pesaron y por diferencia al peso del extracto se determinó la fracción polar remanente en la columna (ver Anexo C, Tabla C1 y Tabla C2).

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se evalúan los valores de las concentraciones de HTP obtenidos mediante su determinación gravimétrica, analizando cómo el ambiente en el punto de muestreo y el clima, influyen sobre la existencia de HTP en las muestras de agua colectadas en la vertiente norte. En los puntos de muestreo donde se obtuvo cantidades apreciables de fracción orgánica, se realizó la separación cromatográfica y determinación gravimétrica de las fracciones de HTP correspondientes a los hidrocarburos saturados y aromáticos, mientras que los compuestos polares fueron determinados por diferencia. En los que se obtuvo muy poca cantidad de fracción orgánica, no se realizó la separación cromatográfica, sin embargo, se realizó una prueba cualitativa para la detección de hidrocarburos aromáticos (ver Anexo C, Fig. C1).

En la Tabla 2 se georeferencian cada una de las muestras y se indican los caudales en los puntos de muestreo del Río San José de Galipán y la Quebrada Miguelena.

Tabla 2

Ubicación geográfica en coordenadas de los puntos de muestreo de agua superficial y subterránea. Quebrada Miguelena y Río San Julián: Datum WGS 84. Río San José de Galipán: Datum La Canoa, zona 19N. Expresadas en UTM excepto la muestra de Qda. Miguelena, expresada en coordenadas geográficas.

Coordenadas	Muestras	Punto de muestreo	Caudal	Fecha de muestreo
730024 m E, 1170365 m N	Río San José de Galipán "1" Río San José de Galipán "2" Río San José de Galipán "3" Río San José de Galipán "4"	Río San José de Galipán, sector El Río, San José de Galipán*	32,11 mL/s (medido a las 11:45 am)	26/02/2023
733280.33 m E, 1172880.93 m N	Río San Julián "1"	Río San Julián 1, por encima del dique de Hidrocapital		Colectada 6/09/2022 y recibida 7/09/2022
733266.68 m E, 1172910.23 m N	Río San Julián "2"	Río San Julián 2, cerca del dique de Hidrocapital		Colectada 6/09/2022 y recibida 7/09/2022
733263.81 m E, 1172954.24 m N	Río San Julián "3"	Río San Julián 3, en el dique de Hidrocapital		Colectada 6/09/2022 y recibida 7/09/2022
66°43'08" W, 10°36'20" N	Quebrada Miguelena "1" Quebrada Miguelena "2" Quebrada Miguelena "3"	Quebrada Miguelena, Camurí Grande*	21,75 mL/s (medido a las 12 meridium)	29/03/2023
729991 m E, 1170335 m N	Manantial del sector El Río "A1"	Manantial del sector El Río, San José de Galipán		26/02/2023

* Para una referencia más detallada ver Anexo A, Tabla A1, Fig. A4 y Fig. A5

Los puntos de muestreo fueron tomados según lo especificado en el apartado 3.1.a., basados en sus posiciones geográficas dentro de la zona de estudio y su

accesibilidad. La finalidad principal fue captar muestras en ambos márgenes y en la parte central, de la zona comprendida entre Los Caracas y Catia La Mar. El muestreo se hizo en el mes de septiembre del año 2022 en época de lluvias (río San Julián) y en los meses de febrero y marzo del año 2023 en época seca (río San José de Galipán, manantial y quebrada Miguelena). La fuerte época de lluvias en el 2022 no permitió el muestreo en una zona más amplia del parque, debido a que la zona de la vertiente norte es de una pendiente mayor a la de la vertiente sur y hay muchas zonas de derrumbes, imposibilitando la subida en época de lluvias. En tal sentido, se obtuvieron un total de seis (6) puntos de muestreo (Fig.11).

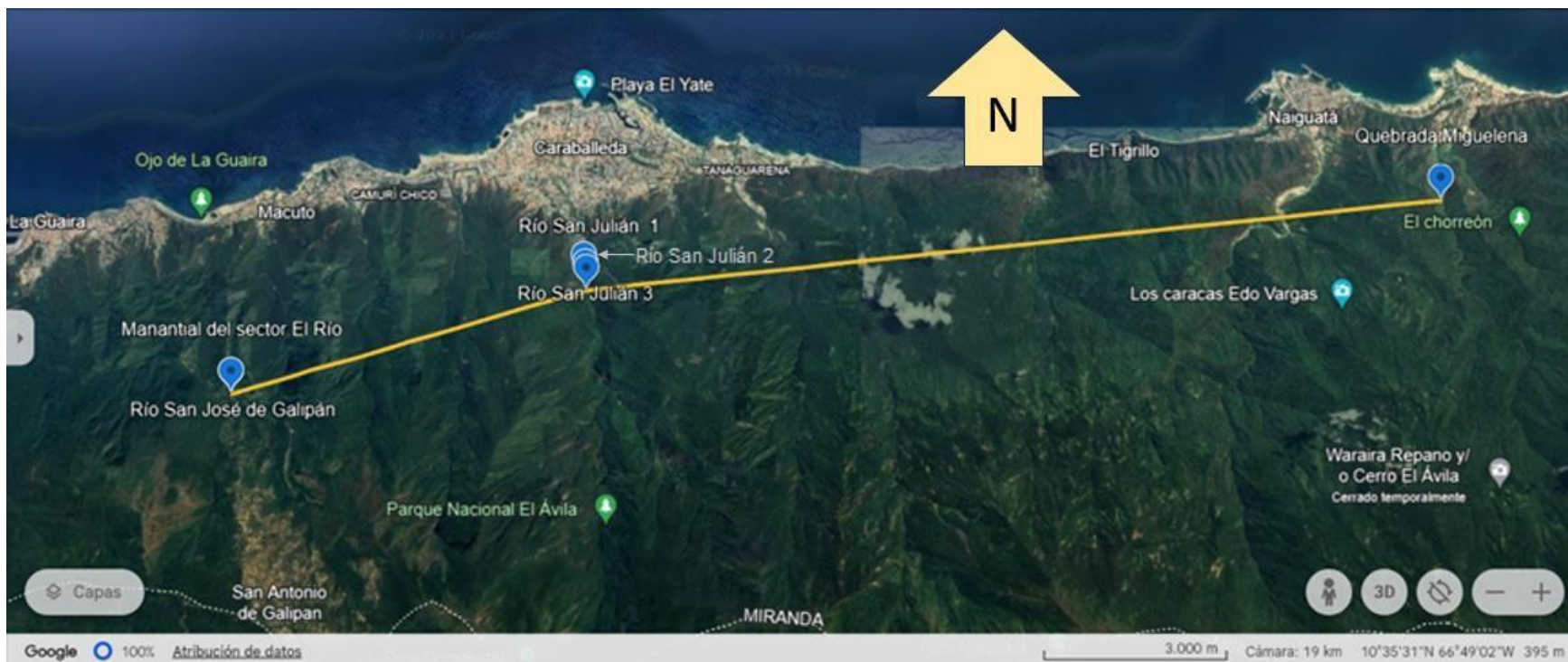


Figura 11. Extensión de terreno cubierta por las zonas de muestreo a través de Google Earth (Propia autoría).

4.1. Hidrocarburos Totales de Petróleo (HTP)

Las cantidades expresadas en mg/L de concentración de hidrocarburos totales de petróleo en las muestras de agua se exponen en la Tabla 3, ordenadas de Oeste a Este (San José de Galipán-Camurí Grande). En el Río San Julián y en el manantial de San José de Galipán se captó **una muestra** por cada **punto de muestreo**. Las muestras del río San Julián fueron captadas a tres alturas diferentes. Por otro lado, en el río San José de Galipán se captaron **cuatro (4) muestras**, todas en un **mismo punto**, de forma de evaluar la homogeneidad y representatividad del dato. En el río Miguelena se captaron **tres (3) muestras** nuevamente, todas en un **mismo punto**. En el laboratorio, la muestra de manantial se analizó por duplicado (el agua de la botella se dividió en dos porciones). Las muestras del río San José y de la quebrada Miguelena se analizaron de acuerdo a las muestras tomadas (sin réplicas).

Tabla 3

Concentraciones totales de HTP en muestras de agua en cada punto de muestreo.

Punto de muestreo	HTP (mg/L)
Río San Julián 1	6,2
Río San Julián 2	8,7
Río San Julián 3	13,0
Río San José de Galipán	0,9 [0,5 - 1,1]
Quebrada Miguelena	3,9 [3,3 - 4,1]
Manantial del sector El Río	1,5 ± 0,2

La calidad del agua expresada por estos valores (Tabla 3) será evaluada de acuerdo con el estándar de calidad ambiental nacional presente en la legislación venezolana, en el Decreto N° 883, el cual establece 0,15 mg/L de extracto de carbono en cloroformo para aguas de consumo humano, y los estándares de calidad ambiental para aguas de consumo humano, presentes en las legislaciones de Perú, Ecuador, Bolivia y Minnesota (EEUU.) (Tabla 4).

Tabla 4

Estándares de calidad ambiental de HTP para aguas de consumo humano en Perú, Ecuador, Bolivia y Minnesota (Reglamento peruano de calidad del agua para consumo humano, 2011; Norma ecuatoriana de calidad del ambiental y descarga de efluentes al recurso agua, 2003; Ministerio de Servicios y Obras Públicas de Bolivia, 2005; Minnesota Department of Health, 2017).

País	HTP (mg/L)
Perú	0,01
Ecuador	0,5
Bolivia	0,010
Minnesota (EEUU.)	0,050

Todos los valores de concentraciones de HTP reportados en la Tabla 3 sobrepasan el estándar nacional ($>0,15$ mg/L), así como los de Perú ($>0,01$ mg/L), Ecuador ($>0,5$ mg/L), Bolivia ($>0,010$ mg/L) y Minnesota ($>0,050$ mg/L). La norma de Venezuela debe actualizarse, porque el límite establecido es muy alto en comparación con Perú, Bolivia y Minnesota, pudiendo subestimarse el grado de contaminación. Además, por estos valores (Tabla 4), es importante evaluar los compuestos específicos como por ejemplo HAP que contiene el agua para verificar el grado de contaminación, especialmente los 16 priorizados por la EPA.

También sería importante incluir en la actualización de la ley la técnica analítica empleada y el tipo de agua en función de la cantidad de materia orgánica presente. Únicamente los estudios donde se aplicó extracción en fase sólida para separar la fracción orgánica, se detectó naftaleno (Masilha et al., 2014; Omaña, 2016). En contraste, con los estudios en los cuales se aplicó extracción líquido-líquido, donde no se detectó naftaleno (Pereira, 2019; Rhea et al., 2005; Jin et al., 2012). A continuación se relacionan las concentraciones de HTP con la cantidad y calidad de materia orgánica en aguas desde el punto de vista teórico.

Los valores mayores de concentración de HTP en el manantial con respecto al río (ambos de la misma zona), se deben a que en el río San José de Galipán, hay sedimentos biogénicos provenientes de las plantas, hay suelo y materia orgánica que fija fuertemente los contaminantes, en cambio el agua de manantial atraviesa

por la roca y no hay un sustrato adecuado para la sorción de estos compuestos (Y. Zhang et al., 2021; Wang et al., 2022).

Por otro lado, los valores de concentración de HTP tanto en el manantial como en el río San José de Galipán (Fig. 8) son menores a los reportados en la quebrada Miguelena.

Los valores del río San Julián corresponden al intervalo 6,2 – 13,0 mg/L, distribuidos como se observan en el mapa (Fig. 12).



Figura 12. Valores de las concentraciones de HTP en muestras de agua del Río San Julián a diferentes alturas: Río San Julián 1 (por encima del dique de Hidrocapital), Río San Julián 2 (cerca del dique de Hidrocapital) y Río San Julián 3 (en el dique de Hidrocapital) (propia autoría).

Río San Julián 1 tiene menor influencia de contaminación que los otros dos, lo cual se ve reflejado en la menor magnitud de su valor de HTP. Río San Julián 2 presenta un valor más parecido al de Río San Julián 1, concordando con un nivel de energía hidráulica similar para ambos ambientes (Fig. 7), mientras que Río San Julián 3, posee el valor de HTP más alto, esto puede ser debido a encontrarse en un sitio de menor energía, concordante con el cambio de pendiente debido a la construcción del dique. Al decrecer la energía del ambiente, disminuye la circulación y en consecuencia se favorece la acumulación de HTP, por el mayor contacto del flujo de agua con la superficie del suelo, y en esta zona está presente una abundante

materia orgánica en los alrededores del río, lo que sumado a la baja energía favorece el equilibrio de sorción.

A pesar de los altos valores de HTP obtenidos en el río San Julián, se desconoce si la magnitud de estos valores es producto del aporte de resinas vegetales, cuando cayeron al río restos de plantas (ramas, troncos, etc.) durante el período anómalo de lluvias (todo el año 2022), donde se realizó el muestreo. Esto debido a la gran cantidad de restos de plantas observados en las muestras de agua. Por tal motivo se realizó la separación cromatográfica de estas muestras para definir el aporte de la fracción resinosa.

4.2. Fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos

La separación de los HTP en hidrocarburos saturados, aromáticos y compuestos polares a través de micro-columna cromatográfica solo se realizó en las muestras del río San Julián, ya que las otras tenían muy poco extracto orgánico, por lo cual se diluirían aún más en la columna, imposibilitando su detección mediante gravimetría. En consecuencia, no se logró determinar los porcentajes de las fracciones de saturados y aromáticos en todas las muestras de agua. A continuación (Tabla 5), se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 5

Concentraciones y porcentajes de las fracciones de hidrocarburos saturados y aromáticos en HTP en muestras de agua del río San Julián (propia autoría).

Muestra	mg/L					Porcentaje (%m/v)		
	*HTP	HTP	HS	HA	CP	HS	HA	CP
Río San Julián "1"	3,5	6,3	1,3	2,1	2,8	21,3	33,7	45,0
Río San Julián "2"	8,6	8,7	3,3	5,3	0,1	37,4	61,3	1,3
Río San Julián "3"	6,3	13,0	2,3	4,0	6,6	17,7	31,2	51,1

*HTP recalculado restando la fracción polar

CP= Compuestos polares

Una vez determinada la fracción polar, se recalcularon los valores de concentración de HTP (*HTP, en la Tabla 5).

Los porcentajes de saturados y aromáticos (Tabla 5), son mayores en el punto Río San Julián "2". Por lo tanto, la(s) posible(s) fuente(s) contaminante(s) se concentran en este punto. Probablemente se asocian a las emisiones del tráfico vehicular.

Estas emisiones pueden ser producto de los derrames de productos derivados del petróleo como aceites de motor o aceites vegetales vertidos hacia las quebradas, así como del tráfico vehicular, debido a la alta densidad poblacional en la parroquia Caraballeda. Las actividades turísticas y recreativas también contribuyen con estas emisiones, y además aportan otras asociadas a la preparación informal de comida como es el caso de las parrillas, hervidos y las actividades recreativas no supervisadas (Diario La Verdad de Vargas, 2020). Adicionalmente, se ha reportado que los afluentes domésticos pueden aportar HAP (Abdel-Shafy y Mansour, 2015). En este caso, estos afluentes pueden provenir de los asentamientos anárquicos (Fig. 13) en la cuenca (Jiménez et al., 2006). Por lo tanto, es posible que los afluentes domésticos también contribuyan al porcentaje de aromáticos en el punto Río San Julián "2".



Figura 13. Asentamientos anárquicos vistos a través de Google Earth (propia autoría).

Con respecto a las posibles fuentes contaminantes que influyen en el resto de las

muestras analizadas en esta investigación, se realizó una prueba cualitativa para hidrocarburos aromáticos, detectando su posible presencia mediante la fluorescencia observada al someter todos los extractos obtenidos a la luz ultravioleta (UV) (ver Anexo C, Fig. C1). La relatividad en la presencia de hidrocarburos aromáticos se debe a la fluorescencia exhibida por las resinas y pesticidas, los cuales también pudieran estar presentes, en vista de la vegetación y los sembradíos en la zona. Los HTP provenientes de las muestras de agua del Río San Julián presentaron una banda intensamente fluorescente, los del río San José de Galipán presentaron un aro fluorescente de mucha menor intensidad y los de la quebrada Miguelena presentaron una línea fluorescente fina y tenue.

4.3. Comparación con la vertiente sur del Parque Nacional Waraira Repano

En esta sección se comparan los resultados obtenidos en la presente investigación con los de Delfín (2019). El rango de concentración de HTP obtenido en esta investigación corresponde a 0,5-13,0 mg/L, mientras que el de Delfín (2019) corresponde a 8,14-34,65 mg/L.

El rango de concentración de HTP obtenido en esta investigación está prácticamente por debajo del de Delfín (2019), con la excepción de Río San Julián 2 y Río San Julián 3. En consecuencia, estos valores obtenidos en las zonas muestreadas, reflejan que hay un aporte de contaminantes a la zona de la vertiente norte pero en menor concentración que en la vertiente sur, posiblemente no debido a los incendios forestales, puesto que el muestreo, en esta investigación no se realizó en las mismas condiciones hidrometeorológicas en que lo hizo Delfín (2019); durante el fenómeno de El Niño, caracterizado en Venezuela por una extensa época de sequía (Vargas, 2019).

En su lugar, los sembradíos pudieran ser una posible fuente de HAP. Estudios en suelos agrícolas han reportado concentraciones totales de HAP (los 16 de la EPA), donde los valores más altos se ubican en un rango de 77,3-1188 ng/g y los más bajos en un rango de 24,1-49,0 ng/g, siendo más abundantes los de cuatro (4) a seis (6) anillos, HAP de alto peso molecular (Zheng et al., 2019; Janneh et al., 2023).

Otra posible fuente de HAP pudiera ser la actividad turística y recreativa, caracterizada por HAP de dos (2) a tres (3) anillos (Z. Zhang, 2021; Borgulat y Borgulat, 2023). Las concentraciones totales de HAP (los 16 de la EPA) reportadas en suelos se ubican en el rango de 169,00-638,94 $\mu\text{g}/\text{Kg}$ (Z. Zhang, 2021). No obstante, debido a la técnica analítica empleada en la determinación de HTP (sección 2.1), cuyo rango de hidrocarburos corresponde a $\text{C}_{15}\text{-C}_{40}$, los HAP de dos anillos no pueden ser detectados. Por lo tanto, la mayor contribución de HAP sería de los sembradíos.

Los sembradíos también pudieran contribuir con otros compuestos hidrocarburos como los pesticidas, los cuales han sido detectados en aguas de consumo humano a nivel mundial (Syafudin et al., 2021). Por ejemplo, en Malasia, once (11) de ellos han sido detectados en concentraciones en el rango de 2,7- 4493,1 ng/L en agua de río y cuatro (4) de ellos en el agua final resultante de una planta de tratamiento en el rango de 5,2- 56,6 ng/L (Elfikrie et al., 2020). En Venezuela, se han detectado concentraciones de p.p'-DDT en el rango de 0,002-0,009 $\mu\text{g}/\text{L}$ y Aldrin en el rango de 0,0023-0,034 $\mu\text{g}/\text{L}$ en época seca en agua del río Tucutunemo (estado Aragua), similares a los rangos de concentración en época de lluvias; p.p'-DDT (0,009-0,016 $\mu\text{g}/\text{L}$) y Aldrin (0,004-0,013 $\mu\text{g}/\text{L}$) (Cárdenas et al., 2021).

Los HAP de alto peso molecular han sido determinados en la materia particulada en zonas tropicales y subtropicales, en un rango de 15-20 ng/m^3 , entonces pueden volatilizarse (Del Vento y Dachs, 2007). Una vez en la atmósfera, debido a la apertura hacia el mar de la vertiente norte, pueden ser depositados desde la fase gaseosa o desde la fase aerosol (Del Vento y Dachs, 2007). Sin embargo, de los pesticidas no se encontró referencias de depositación atmosférica en mares tropicales.

Por lo tanto, parte de los HAP presentes en emisiones gaseosas o particuladas se depositarán en el mar por las corrientes de aire, lo cual disminuye la contaminación en la montaña.

5. CONCLUSIONES

- Se determinó la presencia de hidrocarburos totales en la vertiente del Parque Nacional Waraira Repano en muestras de agua superficial, arrojando valores en el siguiente intervalo: 13,0-0,5 mg/L; de Este a Oeste.
- La concentración de HTP en el manantial fue superior a la del río, ya que el manantial, por ser un curso de agua que drena por rocas, no está en contacto con el suelo y no pierde la carga de HTP que trae por procesos de sorción.
- Todas las muestras presentaron fluorescencia durante la prueba cualitativa de hidrocarburos aromáticos, indicando la presencia de hidrocarburos aromáticos, resinas o pesticidas.
- El rango de concentración de HTP obtenido en esta investigación está por debajo del de Delfín (2019), lo cual refleja un aporte de contaminantes a la zona de la vertiente norte en menor concentración que en la vertiente sur.

6. RECOMENDACIONES

- Evaluar la concentración de HTP en agua superficial durante la época seca y la época de lluvias en la vertiente norte del Parque Nacional Waraira Repano.
- Verificar la presencia de HAP a través de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM).
- Verificar la presencia de fuentes contaminantes similares en la vertiente norte y la vertiente sur mediante la determinación de HAP a través de cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM).
- Analizar las aguas de los pozos de agua subterránea que se encuentran en la zona y abastecen a la población de Galipán.
- Evaluar la presencia de pesticidas en las aguas de la vertiente norte del Parque Nacional Waraira Repano.

7. REFERENCIAS

- Abdel-Shafy, H., & Mansour, M. (2015). A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*. doi: 10.1016/j.ejpe.2015.03.011
- Aghadadashia, V.; Mehdinia, A.; Riyahi, A.; Mohammadic, J., & Moradia, M. (2019). Source, spatial distribution, and toxicity potential of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in sediments from Iran's environmentally hot zones, the Persian Gulf. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 173, 514-525. doi: 10.1016/j.ecoenv.2019.02.029
- Akinsanya, B., Ayanda, I.O., Onwuka, B., & Saliu, J.K. (2020). Bioaccumulation of BTEX and PAHs in *Heterotis niloticus* (Actinopterygii) from the Epe Lagoon, Lagos, Nigeria. *Heliyon*, 6, 1-6. doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03272
- Al Housari, F., Vione, D., Chiron, S., & Barbati, S. (2010). Reactive photoinduced species in estuarine waters. Characterization of hydroxyl radical, singlet oxygen and dissolved organic matter triplet state in natural oxidation processes. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 9, 78-86. doi: 10.1039/b9pp00030e
- Arey, J. & Atkinson, R. (2003). Photochemical Reactions of PAHs in the Atmosphere. In Douben, P.T.E. (Eds.), *PAHs: An Ecotoxicological Perspective* (pp. 47-63), USA: John Wiley & Sons.
- ATSDR. (1999). Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons (TPH). Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA.
- Balmer, J.E., Hung, H., Yu, Y., Letcher, R.J., & Muir, D.C.G. (2019). Sources and environmental fate of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Arctic. *Emerging Contaminants*, 5, 128-142. doi: 10.1016/j.emcon.2019.04.002

- Barrietos, Y. & Perdomo, Y. (2014). Calidad del agua y riesgos hídricos en dos acueductos rurales comunitarios estado Vargas, Venezuela. *Geoenseñanza*, 19(2), 227-251.
- Borgulat, J. & Borgulat, A (2023). Biomonitoring of atmospheric PAHs using fir and spruce needles in forests in the vicinity of mountain villages. *Environmental Pollution*, (330). doi: 10.1016/j.envpol.2023.121814
- Cárdenas, S.F., Márquez, A.M., & Guevara, E. (2021). Análisis de la variación de plaguicidas organoclorados en aguas y sedimentos de un río tropical. *DYNA*, 88(216), 203-209. doi: 10.15446/dyna.v88n216.86802
- Carey, F. (2006). *Química Orgánica*. México D.F.: McGraw-Hill.
- Chávez, H. (9 de Septiembre de 2019). Explosión en planta Tocoa deja a oscuras al estado Vargas. *La Prensa*. Recuperado el 17 de Abril de 2020, a partir de <https://www.laprensalarara.com.ve/nota/5153/19/09/explosion-en-planta-tocoa-deja-a-oscuras-al-estado-vargas>
- Chen, H., Chow, A.T., Li, X., Ni, H., Dahlgren, R.A., Zeng, H., & Wang, J. (2018). Wildfire Burn Intensity Affects the Quantity and Speciation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils. *ACS Earth Space Chemistry*. doi: 10.1021/acsearthspacechem.8b00101
- Chimjarn, S., Delhomme, O., & Millet, M. (2021). Temporal Distribution and Gas/Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Atmosphere of Strasbourg, France. *Atmosphere*, 12(337), 1-14. doi:10.3390/atmos12030337
- Cook, M.C., May, A; Kohl, L., Van Biesen, G., Parrish, C.C., & Morrill, P.L. (2018). The Potential Impact of Hydrocarbons on Mussels in Port au Port Bay, Newfoundland. *Advances in Marine Biology*, 81. doi :10.1016/bs.amb.2018.09.003

-Definitions of scientific terms (2017). In W. M. Haynes (Ed.), *CRC handbook of chemistry and physics* (97th ed., p. 2-65). Recuperado el 30 de Octubre de 2023, a partir de <https://d1wqtxts1xzle7.cloudfront.net>

-Delfin, J.G. (2019). *Hidrocarburos totales extraíbles en muestras de agua para consumo humano en el flanco sur del Parque Nacional Warairarepano*. Tesis de pregrado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.

-Demircioglu, E., Sofuoglu, A., & Odabasi, M. (2011). Particle-phase dry deposition and air–soil gas exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Izmir, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 328–335.

-Denis, E.H., Toney, J.L., Tarozo, R., Anderson, R.S., Roach, L.D., & Huang, Y. (2012). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in lake sediments record historic fire events: Validation using HPLC-fluorescence detection. *Organic Geochemistry*, 45, 7-17.

-De Lama Valderrama, N., Schaeffer, P., Leprince, A., Schmitt, S., & Adam, P. (2022). Novel oxygenated fossil nor-diterpenoids from Cretaceous amber (South-Western France) as potential markers from Cupressaceae and/or Cheirolepidiaceae. *Organic Geochemistry*, 167. doi: 10.1016/j.orggeochem.2022.104372

-Del Vento, S., & Dachs, J. (2007). Atmospheric Occurrence and Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Northeast Tropical and Subtropical Atlantic Ocean. *Environmental Science & Technology*, 41(16), 5608–5613. doi:10.1021/es0707660

-Diario Vea (25 de Agosto de 2021). ¡Última hora! Incendio en Urbanismo Hugo Chávez Frías (+La Guaira +video). Recuperado el 27 de Mayo de 2023, a partir de <https://diariovea.com.ve/ultima-hora-incendio-en-urbanismo-hugo-chavez-frias-la-guaira-video/>

-Diario La Verdad de Vargas (16 de Septiembre de 2020). #DenunciaUnVarguense. Recuperado el 24 de Junio de 2023, a partir de <https://facebook.com/watch/?v=243565230352502>

-Diario La Verdad de Vargas (18 de Febrero de 2022). Ford Fiesta se incendió en la autopista Caracas-La Guaira. Recuperado el 1 de Octubre de 2023, a partir de <https://laverdaddevargas.com/vehiculo-se-incendio-en-plena-autopista-caracas-la-guaira/>

-Diario La Verdad de Vargas (16 de Septiembre de 2023). Gasolina de mala calidad entre posibles causas del incendio de carros. Recuperado el 1 de Octubre de 2023, a partir de <https://laverdaddevargas.com/gasolina-de-mala-calidad-entre-posibles-causas-del-incendio-de-carros/>

-Elfikrie, N., Ho, Y.B., Zaidon, S.Z., Juahir, H., & Tan, E.S.S. (2020). Occurrence of pesticides in surface water, pesticides removal efficiency in drinking water treatment plant and potential health risk to consumers in Tenggi River Basin, Malaysia. *The Science of the Total Environment*, 10(712). doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136540

-EPA (1996). Method 3510C – Separatory funnel liquid-liquid extraction. Recuperado el 11 de Marzo de 2020, a partir de <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3510c.pdf>

-EPA (1996). Method 3630C – Silica gel cleanup. Recuperado el 11 de Marzo de 2020, a partir de <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3630c.pdf>

-Escobar, M. (2008). Fundamentos de la geoquímica del petróleo. XI Congreso latinoamericano de geoquímica orgánica. Isla de Margarita.

-FUNVISIS. Eventos asociados a amenazas tecnológicas acaecidos entre los años 2011 y 2016. Ministerio del Poder Popular para Educación Universitaria, Ciencia y Tecnología. Recuperado el 8 de Marzo de 2020, a partir de

<http://www.estudiosydesastres.info.ve/buscar.php?pagina=16&radio=Eventos&tipo=Eventos&estado=24>

-Grand, E. (20 de Agosto de 2021). Dónde están los pueblos del Waraira Repano. Últimas Noticias. Recuperado el 3 de Octubre de 2023, a partir de: <https://ultimasnoticias.com.ve/noticias/especial/los-poblados-y-caserios-del-waraira-repano-los-herederos/>

-Gregoris, E., Argiriadis, E., Vecchiato, M., Zambon, S., De Pieri, S., Donateo, A., Gambaro, A. (2014). Gas-particle distributions, sources and health effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and polychlorinated naphthalenes (PCNs) in Venice aerosols. *Science of the Total Environment*, 393–405. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.01.036

-Haftka, J.J.H., Parsons, J.R., & Govers, H.A.J. (2006). Supercooled liquid vapour pressures and related thermodynamic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons determined by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1135, 91-100. doi:10.1016/j.chroma.2006.09.050

-Herice, L. (17 de febrero de 2017). Presumen que incendio en relleno sanitario fue provocado. *La Verdad*, p. 18. Recuperado el 2 de Junio de 2021, a partir de <https://es.calameo.com/read/003343297d4b91c0f446d>

-IGVSB (2016). Mapa físico del estado La Guaira. Recuperado el 20 de Octubre de 2023, a partir de http://igvsb.gob.ve/adminigvsb/archivos/servicios/8/servicedoc_220630060109.pdf

-INE (2014). *Resultados por Entidad Federal y Municipio del Estado Vargas*. Recuperado el 11 de Marzo de 2020, a partir de <http://www.ine.gov.ve/documentos/Demografia/CensodePoblacionyVivienda/pdf/vargas.pdf>

-ISO (2015). Soil quality — Vocabulary (ISO No. 11074). Recuperado el 9 de Octubre de 2023, a partir de <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:11074:ed-2:v1:en>

-Janneh, M., Qu, C., Zhang, Y., Xing, X., Nkwazema, O., Nyihirani, F., & Qi, S. (2019). Distribution, sources, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural and dumpsite soils in Sierra Leone. *RSC Advances*, 13, 7102-7116. doi: 10.1039/D2RA07955K

-Jiménez, R., Córdova, J.R., & González, S. (2006). Informe Diagnóstico sobre la situación del Estado Vargas (Infraestructura y Servicios). Instituto de Estudios Regionales y Urbanos, Universidad Simón Bolívar. La Guaira. Recuperado el 21 de Mayo de 2023, a partir de <https://docplayer.es/13825361-Informe-diagnostico-sobre-la-situacion-del-estado-vargas-infraestructura-y-servicios.html>

-Kar, A. (2008). *Pharmacognosy and Pharmacobiotechnology* (2da ed.). Nueva Delhi: Anshan.

-Killops, S., & Killops, V. (2005). *Introduction to Organic Geochemistry* (2da ed.). Australia: Blackwell Publishing.

-Ko, F., Chang, C., & Cheng, J. (2014). Comparative study of polycyclic aromatic hydrocarbons in coral tissues and the ambient sediments from Kenting National Park, Taiwan. *Environmental Pollution*, 185, 35-43. doi: 10.1016/j.envpol.2013.10.025

-Lee, C., Kuo, L., Wang, H., & Hsieh, P. (2003). Effects of ionic strength on the binding of phenanthrene and pyrene to humic substances:three-stage variation model. *Water Research*, 37, 4250–4258. doi:10.1016/S0043-1354(03)00309-9

-Lucena, M. (28 de Diciembre de 2018). Vargas: Falta de equipos impide controlar incendio en relleno sanitario. *Analítica*. Recuperado el 1 de Junio de 2020, a partir de <https://www.analitica.com/regional/vargas-falta-de-equipos-impide-controlar-incendio-en-relleno-sanitario/>

-Luque, L. (2015). *Estudio de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) presentes en la fracción limo-arcilla, de los sedimentos superficiales del Parque*

Nacional Laguna de Tacarigua, Estado Miranda, Venezuela. Tesis de pregrado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.

-Maicabares, J.A. (21 de Enero de 2020). En tiempo récord controlaron el incendio en el vertedero. *La Verdad*. Recuperado el 1 de Junio de 2020, a partir de <http://laverdadde Vargas.com/24/en-tiempo-record-controlaron-el-incendio-en-el-vertedero/2020/01/21/>

-Mansilha, C., Carvalho, A., Guimarães, P., & Espinha Marques, J. (2014). Water quality concerns due to forest fires: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) contamination of groundwater from mountain areas. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 77, 806-815. doi: 10.1080/15287394.2014.909301

-Martínez, M. y Escobar, M. (2016). Ciencia de carbón: geología, química, petrografía, geoquímica, aplicaciones. Editorial Antonio Madrid Vicente, España.

-Martins, L. (2017). *Hidrocarburos totales extraíbles presentes en muestras de agua y sedimento, en la zona costera del Edo Vargas.* Tesis de pregrado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.

-McGrath, T.E., Chan, W.G., & Hajaligol, M.R. (2003). Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 66, 51-70.

-Meire, R.O., Khairy, M., Aldeman, D., Galvão, P.M.A., Torres, J.P.M., Malm, O., & Lohmann, R. (2018). Passive sampler-derived concentrations of PAHs in air and water along Brazilian mountain transects. *Atmospheric Pollution Research*. doi: 10.1016/j.apr.2018.10.012.

-Méndez, W.J. (2016). Análisis cuantitativo del relieve en cuencas de drenaje de la vertiente norte del macizo "El Ávila" (estado Vargas, Venezuela) y su significado hidrogeomorfológico. *Investigaciones Geográficas*, (91), 25-42. doi:10.14350/rig.47722

-Méndez, M., Rennola, L., Peña, M., & Rodríguez, P. (2011). Determinación de hidrocarburos totales de petróleo (TPH) usando CG-FID en suelos de un patio de tanques en desuso situado en Catia La Mar–Venezuela. *Revista Ciencia e Ingeniería*, 32(1), 31-38.

-Meylanan, W.M., & Howard, P.H. (1995). Atom Fragment Contribution Method for Estimating Octanol-Water Partition Coefficients. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 84(1), 83-92.

-Ministerio de Servicios y Obras Públicas de Bolivia (Enero 2005). *Reglamento nacional para el control de la calidad del agua para consumo humano* (NB 512). Recuperado del 17 de Octubre de 2023, a partir de <https://scielosp.org/pdf/rpsp/v28n4/01.pdf>

-Minnesota Department of Health (MDH) (2017). *Guidance for evaluating health risks from gasoline and diesel contaminated drinking water*. Recuperado el 19 de Octubre de 2023, a partir de <https://www.health.state.mn.us/communities/environment/risk/docs/guidance/tphguidance.pdf>

-Mojiri, A., Zhou, J.L., Ohashi, A., Ozaki, N., & Kindaichi, T. (2019). Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments. *Science of the Total Environment*, 696. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133971

-Nieto, G. (2003). *Geología de la cuenca del río San José de Galipán y la quebrada Alcantarilla, flanco norte del Ávila, estado Vargas*. Tesis de pregrado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.

-Norma ecuatoriana de calidad ambiental y de descarga de efluentes al recurso agua. *Criterios de calidad admisibles para la preservación de la vida acuática y silvestre en aguas dulces, frías o cálidas, y en aguas marinas y de estuarios* (Decreto N° 3.516). Recuperado el 17 de Octubre de 2023, a partir de

<https://www.cip.org.ec/attachments/article/1579/PROPUESTA%20ANEXO%201.pdf>

-Oluwatobi, J., Olaronke, O., & Omolara, V. (2019). Ecological hazards of Total petroleum hydrocarbon in brackish water white Shrimp *Nematopalaemon hastatus* (AURIVILLUS 1898). *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 45, 205–210. doi: 10.1016/j.ejar.2019.07.004

-Omaña, L. (2016). *Optimización de la técnica micro-extracción en fase sólida para el análisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos en muestras de agua*. Tesis de pregrado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.

-Özdemir, A. (2018). Suda TPH (Toplam Petrol Hidrokarbonları) Analizinin Petrol ve Doğalgaz Arama Amaçlı Kullanımı: Türkiye’den İlk Önemli Sonuçlar [Usage of TPH (Total Petroleum Hydrocarbons) in water analysis for oil and gas exploration: first important results from Turkey]. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 6(4), 615- 636.

-Özen, F., Acemi, A., Gizem, E., & Aytekin, H. (2017). Assessment of Macrophyte Plant Distribution and PAH Contamination in Selected Aquatic Habitats from an Industrialized City; Kocaeli, Turkey. *Biomonitoring*, 4, 27–33. doi: 10.1515/bimo- 2017-0003

-Pandolfo, E., Barra Caracciolo, A., & Rolando, L. (2023). Recent Advances in Bacterial Degradation of Hydrocarbons. *Water*, 15 (375). doi: 10.3390/w15020375

-PDVSA, Refinería El Palito, Gerencia de Ambiente (2011). *Boletín ecológico. Parque Nacional Waraira Repano*. Recuperado el 11 de Marzo de 2020, a partir de http://www.pdvsa.com/images/ambiente/Waraira_repano.pdf

-Pereira, R. (2019). *Hidrocarburos aromáticos policíclicos en aguas superficiales que drenan el flanco sur, sector Caracas-Miranda, del Parque Nacional Warairarepano*. Tesis de pregrado. Universidad Central de Venezuela. Caracas.

-Peters, K., Walters, C., & Moldowan, J. (2005). *The Biomarker Guide* (2da. ed.). Vol. I. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History. Reino Unido: Cambridge University Press.

-Pinedo, J., Ibáñez, R., Lijzen, J.P.A., & Irabien, A. (2013). Assessment of soil pollution

based on total petroleum hydrocarbons and individual oil substances. *Journal of Environmental Management*, 130, 72-79. doi: 10.1016/j.jenvman.2013.08.048

-Prensa Presidencial (14 de Marzo de 2021). Venezuela registra presencia del fenómeno climático La Niña. Recuperado el 27 de Mayo de 2023, a partir de <http://www.mppef.gob.ve/venezuela-registra-presencia-del-fenomeno-climatico-la-nina/>

-Prensa Presidencial (26 de Mayo de 2023). Primera onda tropical llegará a Venezuela este 26 de mayo. Recuperado el 27 de Mayo de 2023, a partir de <https://www.saren.gob.ve/primera-onda-tropical-llegara-a-venezuela-este-26-de-mayo/>

-Ranjbar, A., Riyahi, A., Aliabadian, M., Laetitia, H., Shadmehri, A., & Kong, C. (2018). First report of bioaccumulation and bioconcentration of aliphatic hydrocarbons (AHs) and persistent organic pollutants (PAHs, PCBs and PCNs) and their effects on alcyonacea and scleractinian corals and their endosymbiotic algae from the Persian Gulf, Iran: Inter and intra-species differences. *Science of the Total Environment*, 627, 141–157. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.185

-Reategui, K. y Leal, B. (2018). Cuantificación de tres pesticidas COP en agua por el método de HPLC-UV. *Revista Científica y Tecnológica UPSE*, 5(2), 1-5. doi: 10.26423/rctu.v5i2.334.

-Reglamento peruano de calidad del agua para consumo humano. *Reglamento de la Calidad del Agua para Consumo Humano* (DS N° 031-2010-SA). Recuperado el 17 de Octubre de 2023, a partir de http://www.digesa.minsa.gob.pe/publicaciones/descargas/Reglamento_Calidad_Agua.pdf

-Reizer, E., Viskolcz, B., & Fiser, B. (2022). Formation and growth mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons: A mini-review. *Chemosphere*, 291, parte 1. doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132793

-Rhea, D.T., Gale, R.W., Orazio, C.E., Peterman, P.H., Harper, D.D., & Farag, A.M. (2005). *Polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment, and snow, from lakes in the Grand Teton National Park, Wyoming* (Reporte final, USGS-CERC-91344).

Recuperado el 18 de Julio de 2020, a partir de https://www.cerc.usgs.gov/pubs/center/pdfDocs/PAH_2-05.pdf

-Schirmer, K., Dixon, D.G., Greenberg, B.M., & Bols, N.C. (1998). Ability of 16 priority PAHs to be directly cytotoxic to a cell line from the rainbow trout gill. *Toxicology*, 127, 129–141.

-Shang, J., Chen, J., Shen, Z., Xiao, X., Yang, H., Wang, Y., & Ruan, A. (2015). Photochemical degradation of PAHs in estuarine surface water: effects of DOM, salinity, and suspended particulate matter. *Environ. Sci. Pollut. Res.*. doi: 10.1007/s11356-015-4543-2

-Siudek, P. (2022) Compositional and seasonal differences of gas and particle phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) over the southern Baltic Sea coast. *Scientific Reports*, 12(1). doi: 10.1038/s41598-022-25666-5

-Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., & Crouch, S.R. (2014). Fundamentals of Analytical Chemistry [Fundamentos de Química Analítica] (9va ed.). EEUU.: Cengage Learning.

-Syafudin, M., Kristanti, R.A., Yuniarto, A., Hadibarata, T., Rhee, J., Al-onazi, W.A., Al-Mohaimed, A.M. (2021). Pesticides in Drinking Water—A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(2). doi: 10.3390/ijerph18020468

-TPHCWG (1997). Total petroleum hydrocarbon criteria working group series, volume 3. Selection of representative TPH fractions based on fate and transport considerations. EEUU.: Amherst Scientific Publishers.

-TPHCWG (1998). Total petroleum hydrocarbon criteria working group series, volume 1. Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media. EEUU.: Amherst Scientific Publishers.

-Urbani, F. (2002). Geología del área de la Autopista y Carretera Vieja Caracas-La Guaira, Distrito Capital y estado Vargas. Guía de excursión. UCV, FUNVISIS e INFRASUR.

-Van Drooge, B.L., Garriga, G., & Grimalt, J.O. (2014). Polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles (*Pinus halepensis*) along a spatial gradient between a traffic intensive urban area (Barcelona) and a nearby natural park. *Atmospheric Pollution Research*, 5, 398-403.

-Van de Meent, D., Hollander, A., Peijnenburg, W., & Breure, T. (2011). Chapter 2: Fate and Transport of Contaminants. En Sánchez-Bayo, F., Van den Brink, P.J., & Mann, R.M. (Eds), *Ecological Impacts of Toxic Chemicals* (pp. 13-42). Países Bajos: Bentham Science Publishers.

-Vargas, L. (14 de Febrero de 2019). Oficialmente hoy se ha emitido la advertencia ante la presencia del fenómeno El Niño ¿Cómo nos afecta en Venezuela?. *Meteorología por Luis Vargas*. Recuperado el 27 de Mayo de 2023, a partir de <https://meteovargas.com/oficialmente-hoy-se-ha-emitido-la-advertencia-ante-la-presencia-del-fenomeno-el-nino-como-nos-afecta-en-venezuela/#gsc.tab=0>

-Wang, C., Hu, X., Liu, Y., & Jin, G. (2022). Sources, spectral characteristics, and fluxes of dissolved organic matter in coastal groundwater and river water in western Guangdong, China. *Frontiers in Environmental Science*, 10. doi: 10.3389/fenvs.2022.995190

-Wang, C., Wang, Y., & Herath, H.M.S.K. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar – Their formation, occurrence and analysis: A review. *Organic Geochemistry*. doi: 10.1016/j.orggeochem.2017.09.001

-Williams, P.M. (2022). What is Solubility?. Recuperado el 30 de Octubre de 2023, a partir de <https://study.com/learn/lesson/solubility-overview-properties.html>

-Xia, X.H., Yu, H., Yang, Z.F., & Huang, G.H. (2006). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the natural waters of the Yellow River: Effects of high sediment content on biodegradation. *Chemosphere*, 65(3), 457-466. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.01.075

-Yan, J., Wang, L., Fub, P.P., & Yu, H. (2004). Photomutagenicity of 16 polycyclic

aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. *Mutation Research*, 557, 99–108. doi: 10.1016/j.mrgentox.2003.10.004

-Yu, J., Wang, D., & Sun, L. (2021). The pyrolysis of lignin: Pathway and interaction studies. *Fuel*, 290. doi: 10.1016/j.fuel.2020.120078

-Yu, Z., Lin, Q., Gu, Y., Du, F., Wang, X., Shi, F., Yu, Y. (2019). Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wild marine fish from the coastal waters of the northern South China Sea: Risk assessment for human health. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 180, 742–748. doi:10.1016/j.ecoenv.2019.05.065

-Zhang, G., Pan, Z., Wang, X., Mo, X., & Li, X. (2015). Distribution and accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the food web of Nansi Lake, China. *Environmental monitoring assessment*, 187-173. doi: 10.1007/s10661-015-4362-4

-Zhang, Y., Meng, X., Bai, Y., Wang, X., Xia, P., Yang, G., Zhang, H. (2021). Sources and features of particulate organic matter in tropical small mountainous rivers (SW China) under the effects of anthropogenic activities. *Ecological Indicators*, 125. doi: 10.1016/j.ecolind.2021.107471

-Zhang, Z., Zhu, Y., Shao, T., Wang, R., Chen, Z., Wei, P., Wang, F. (2021). A Study on PAHs in the surface soil of the region around Qinghai Lake in the Tibet plateau: evaluation of distribution characteristics, sources and ecological risks. *Environmental Research Communications*, 3(4). doi: 10.1088/2515-7620/abf3d9

-Zheng, H., Qu, C., Zhang, J., Talpur, S.A., Ding, Y., Xing, X., & Qi, S. (2019). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils from Ningde, China: levels, sources, and human health risk assessment. *Environ Geochem Health*, 41(2), 907-919. doi: 10.1007/s10653-018-0188-7

Anexo A

A continuación se presenta un resumen gráfico de la metodología descrita en la sección 3.3, correspondiente a la Etapa de Laboratorio. Esta comprende desde la filtración hasta la separación cromatográfica (Figs. A1-A3).



(a)



(b)

Figura A1. (a) Llegada al laboratorio con las muestras en la cava: se observa una muestra del río San José de Galipán. (b) Filtración de las muestras de agua empleando el equipo Millipore: se observa el procesamiento de una muestra de la quebrada Miguelena (Propia autoría).



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura A2. Extracción líquido-líquido. (a) Fase de orgánica (inferior) y fase acuosa (superior), (b) descarga de la fase orgánica, (c) trasvase al vial (d) extracto orgánico obtenido. Imágenes provenientes del procesamiento de las muestras del río San José de Galipán (Propia autoría).

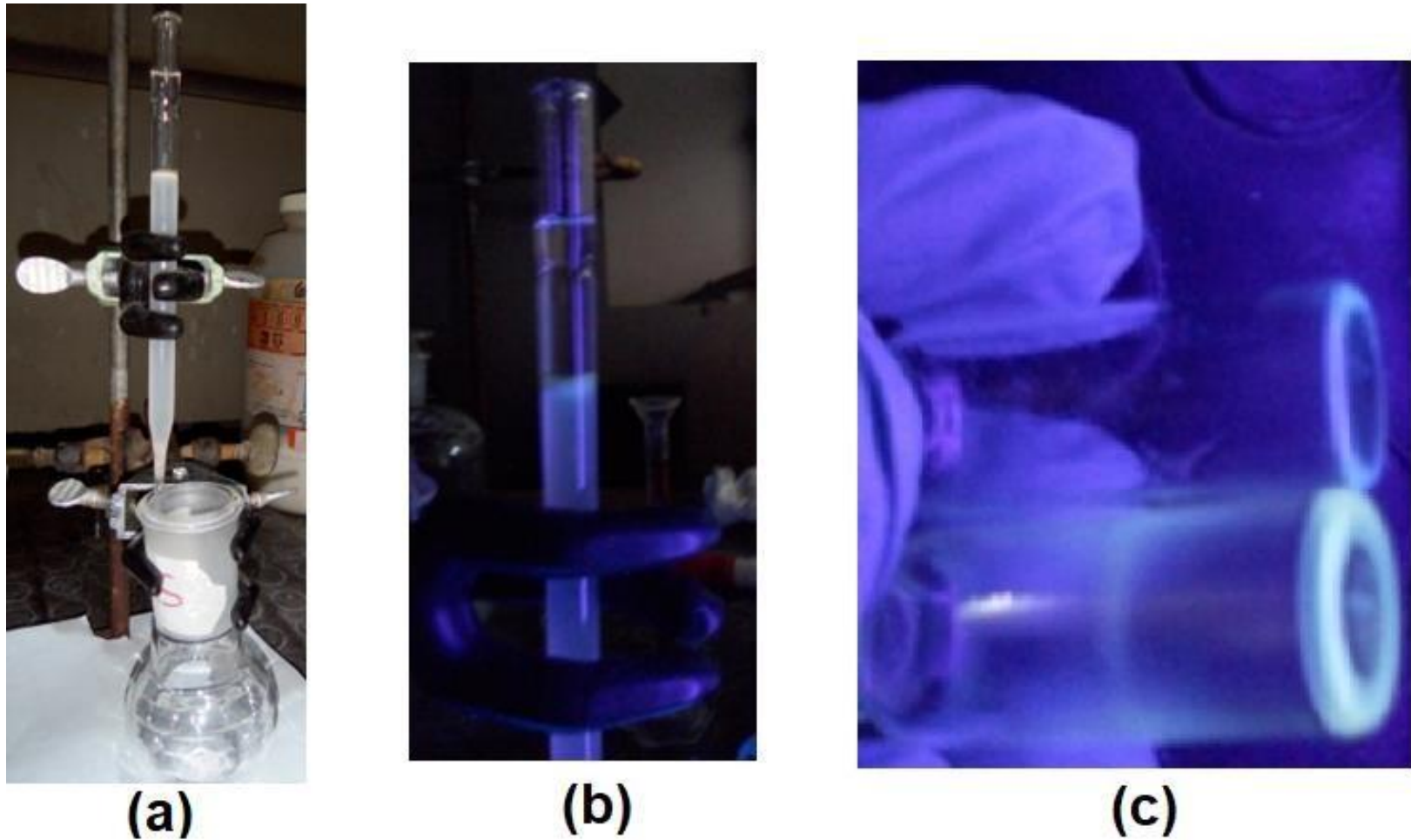


Figura A3. Separación cromatográfica de HTP del río San Julián mediante micro-columna con pipeta Pasteur: (a) elución de hidrocarburos saturados, (b) elución de hidrocarburos aromáticos y (c) extractos aromáticos de las muestras Río San Julián "1" (arriba) y Río San Julián "2" (abajo) (Propia autoría).

Posterior a la extracción líquido-líquido, se procede a pesar el extracto evaporado. El registro de las mediciones producto del pesaje y el cálculo de las masas de HTP se muestran en la Tabla A1. Además, se presentan puntos de referencia, para una descripción visual de la ubicación de los puntos de muestreo, graficada en las imágenes inmediatamente después de la Tabla A1.

Tabla A1

Mediciones para la determinación de HTP en muestras de agua del Río San Julián, Río San José de Galipán y Quebrada Miguelena (Propia autoría).

Punto de muestreo	Muestra	Vial vacío ($\pm 0,00001$ g)	Vial + muestra ($\pm 0,00001$ g)	HTP ($\pm 0,00001$ g)
Por encima del dique de Hidrocapital	Río San Julián "1"	2,57617	2,57899	0,00282
Cerca del dique de Hidrocapital	Río San Julián "2"	2,55642	2,55949	0,00307
En el dique de Hidrocapital	Río San Julián "3"	2,22980	2,23466	0,00486
A 30 m apróx. hacia el Sur del restaurante "El Rincón de La Cascada", ubicado en el sector El Río, San José de Galipán, apróx. 819 msnm. (ver Fig. A5, después de esta tabla)	Río San José de Galipán "1"	2,16564	2,16581	0,00017
	Río San José de Galipán "2"	2,16373	2,16400	0,00027
	Río San José de Galipán "3"	2,58644	2,58674	0,00030
	Río San José de Galipán "4"	2,18836	2,18863	0,00027
10 m hacia el Oeste del punto de muestreo en el Río San José de Galipán, 40 m apróx. del restaurante "El Rincón de	Manantial del sector El Río "Al.1" (réplica 1)	2,14522	2,14552	0,00030
	Manantial del sector El Río "Al.2" (réplica 2)	2,16666	2,16703	0,00037

La Cascada”

Por encima del punto de colección de agua de la comunidad, 350 m apróx. hacia al Sur del espejo de falla, ver Fig. A6, después de esta tabla	Quebrada Miguelena “1”	2,24608	2,24700	0,00092
	Quebrada Miguelena “2”	2,20107	2,20210	0,00103
	Quebrada Miguelena “3”	2,23504	2,23585	0,00081

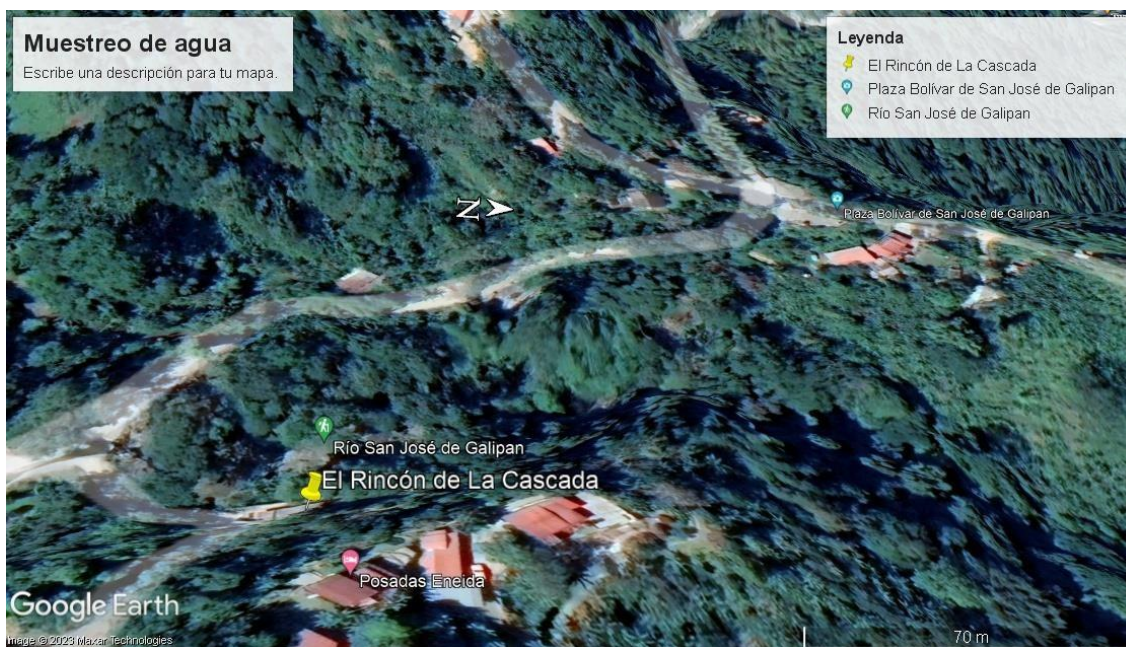


Figura A4. Ubicación geográfica del punto de muestreo, Río San José de Galipán (viñeta verde) (propia autoría). Altura de la Plaza Bolívar: 825 msnm. aproximadamente.

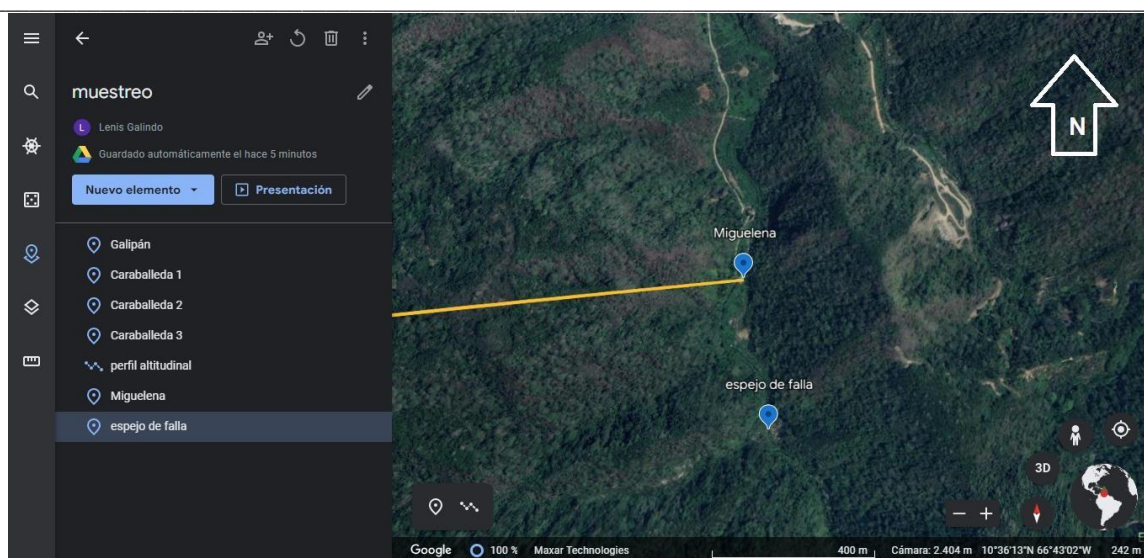


Figura A5. Punto de muestreo en la Quebrada Miguelena (etiquetado como Miguelena) (propia autoría).

Después del análisis químico de las muestras mediante el procedimiento experimental graficado al comienzo del Apéndice A, se realizó un blanco de laboratorio, el cual consistió en la filtración y extracción líquido-líquido de agua destilada, proveniente de una botella ámbar de 400 mL de capacidad (ver sección 2.2), llenada justo antes de realizar la filtración y extracción. Las mediciones obtenidas durante su pesaje, así como el recálculo de las masas de HTP, se muestran en la Tabla A2.

Tabla A2

Mediciones del blanco de laboratorio (Propia autoría).

Vial vacío (± 0,00001 g)	Vial + blanco (B) (± 0,00001 g)	HTP de B (± 0,00001g)
2,23270	2,23275	0,00005

Tabla A3

Recálculo de la masa de HTP (Propia autoría).

Muestra (M)	HTP de M (± 0,00001g)	HTP de M – HTP de B (± 0,00001g)
Río San Julián “1”	0,00282	0,00277
Río San Julián “2”	0,00307	0,00302
Río San Julián “3”	0,00486	0,00481
Río San José de Galipán “1”	0,00017	0,00012
Río San José de Galipán “2”	0,00027	0,00022
Río San José de Galipán “3”	0,00030	0,00025

Río San José de Galipán "4"	0,00027	0,00022
Manantial del sector El Río "Al.1"	0,00030	0,00025
Manantial del sector El Río "Al.2"	0,00037	0,00032
Quebrada Miguelena "1"	0,00092	0,00087
Quebrada Miguelena "2"	0,00103	0,00098
Quebrada Miguelena "3"	0,00081	0,00076

Con las masas recalculadas de la Tabla A3, más el volumen de muestra filtrada, se procedió al cálculo de las concentraciones de HTP, ver Tabla A4.

Tabla A4

Cálculo para la determinación de la concentración de HTP en muestras de agua del Río San Julián, Río San José de Galipán y Quebrada Miguelena (Propia autoría).

Muestra	HTP ($\pm 0,00001\text{g}$)	Volumen de muestra filtrada (mL)	Concentración de HTP (mg/L)
Río San Julián "1"	0,00277	449 \pm 3	6,1693 \pm 0,0469
Río San Julián "2"	0,00302	347 \pm 3	8,7032 \pm 0,0806
Río San Julián "3"	0,00481	371 \pm 3	12,9650 \pm 0,1082
Río San José de Galipán "1"	0,00012	226 \pm 2	0,5310 \pm 0,0628
Río San José de Galipán "2"	0,00022	236 \pm 2	0,9322 \pm 0,0604
Río San José de Galipán "3"	0,00025	234 \pm 2	1,0684 \pm 0,0611
Río San José de Galipán "4"	0,00022	234 \pm 2	0,9402 \pm 0,0610
Manantial del sector El Río "Al.1"	0,00025	186 \pm 2	1,3441 \pm 0,0774
Manantial del sector El Río "Al.2"	0,00032	192 \pm 2	1,6667 \pm 0,0757
Quebrada Miguelena "1"	0,00087	223 \pm 2	3,9013 \pm 0,0724
Quebrada Miguelena "2"	0,00098	238 \pm 2	4,1176 \pm 0,0688
Quebrada Miguelena "3"	0,00076	232 \pm 2	3,2759 \pm 0,0672

La propagación del error de las restas y las divisiones fue calculada de la siguiente manera (Skoog et al., 2014):

$$\text{Para la resta: } s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2}$$

$$\text{Para la división: } s_y = y \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2}$$

Anexo B

A través de la metodología experimental graficada en el Apéndice A, se obtuvieron como resultados las concentraciones de HTP, cuyas desviaciones fueron determinadas mediante un tratamiento estadístico no paramétrico (ver Tabla B1), en vista del pequeño número de muestras.

Tabla B1

Tratamiento estadístico de resultados (Propia autoría).

Muestra	Conc. de HTP (mg/L)	Mediana	Rango
Río San José de Galipán "1"	0,5310		
Río San José de Galipán "2"	0,9322	0,9362	[0,5310 - 1,0684]
Río San José de Galipán "4"	0,9402		
Río San José de Galipán "3"	1,0684		
Quebrada Miguelena "3"	3,2759		
Quebrada Miguelena "1"	3,9013	3,9013	[3,2759 - 4,1176]
Quebrada Miguelena "2"	4,1176		
Manantial del sector El Río "Al.1"	1,3441	Promedio: 1,5054	Desviación estándar: 0,2281
Manantial del sector El Río "Al.2"	1,6667		

Anexo C

La separación de los HTP a través de micro-columna cromatográfica, se realizó siempre y cuando tuvieran una concentración aceptable para la aplicación de la técnica. Esto solo se cumplió para las muestras del río San Julián, cuyos resultados se presentan en las tablas C1 y C2, que se muestran a continuación.

Tabla C1

Mediciones y cálculos para la determinación de las fracciones de hidrocarburos alifáticos saturados (HS) y aromáticos (HA) en muestras de agua del Río San Julián (Propia autoría).

Muestra	Río San Julián "1"		Río San Julián "2"		Río San Julián "3"	
Fracción	HS	HA	HS	HA	HS	HA
Vial vacío (± 0,00001 g)	2,23940	2,21670	2,23455	2,25995	2,24600	2,21250
Vial + extracto (± 0,00001 g)	2,24000	2,21765	2,23568	2,26180	2,24685	2,21400
Masa (± 0,00001 g)	0,00060	0,00095	0,00113	0,00185	0,00085	0,00150
Volumen de muestra filtrada (± 3 mL)	449		347		371	
Concentración (mg/L)	1,3363 ± 0,0326	2,1158 ± 0,0342	3,2565 ± 0,0486	5,3314 ± 0,0596	2,2911 ± 0,0419	4,0431 ± 0,0490

Tabla C2

Porcentajes masa-volumen (%m/v) de HS, HA y compuestos polares en muestras de agua del Río San Julián (Propia autoría).

Muestra	HS (%m/v)	HA (%m/v)	Compuestos polares (%m/v)
Río San Julián "1"	21,2767	33,6881	45,0353
Río San Julián "2"	37,4172	61,2583	1,3245
Río San Julián "3"	17,6715	31,1850	51,1435

El resto de las muestras fueron sometidas a la luz UV (Fig. C1), como una prueba cualitativa de la presencia de hidrocarburos aromáticos en los HTP.



(a) Río San Julián



(b) Quebrada Miguelena



(c) Río San José de Galipán

Figura C1. Fluorescencia de los hidrocarburos aromáticos, presentes en los HTP, en respuesta a luz UV.